C.GH. MACAROVICI

ANALIZA CHIMICĂ CANTITATIVĂ ANORGANICĂ

CONSTANTIN GH. MACAROVICI

ANALIZA CHIMICĂ CANTITATIVĂ ANORGANICĂ

P r e f a ț ă

În toate domeniile chimiei și ale tehnicii, analiza chimică are un rol deosebit de important, care s-a dezvoltat odată cu cumularea cunoștințelor fizico-chimice privind legile după care se desfășoară reacțiile chimice.

Materialul existent astăzi, referitor la analiza chimică, fizico-chimică și fizică, este atît de vast și crește continuu, încît nu poate fi cuprins în întregime într-o lucrare cum este cea prezentă, care constituie de fapt un instrument de lucru la îndemîna chimistului analist.

În această lucrare s-a urmărit sistematizarea cunoștințelor teoretice și practice pentru înțelegerea rațională a principiilor diferitelor metode analitice și dezvoltarea gîndirii științifice și disciplinate a omului de laborator și de cercetare. De aceea, părți importante ale analizei chimice nu au putut fi tratate suficient de larg.

Sînt indicate diferite tipuri de reacții utilizate în mersul analizei și explicate teoretic diferite metode cu scopul de a urmări fenomenele chimice și fizico-chimice. Acestea vor permite chimistului analist să aleagă metoda cea mai potrivită pentru rezolvarea problemei ce i se prezintă.

S-a stăruit asupra tehnicii de lucru și îndemînării în laborator, necesare atît unui chimist analist în devenire, cît și acelora formați în domeniile chimiei sau în domeniile tangențiale.

Metodele descrise sînt alese dintre cele mai des folosite în laboratoare, pe baza unei practici îndelungate a autorului.

În **partea generală** *a lucrării se prezintă mai întîi metodele chimice clasice urmate de cele mai utilizate metode instrumentale, fizico-chimice și unele fizice, încheind cu considerații asupra prelucrării și interpretării statistice a rezultatelor analitice.*

Partea specială *cuprinde, cu exemple concrete, indicații practice pentru determinarea cationilor, anionilor și cele mai variate metode de separare și dozare a componenților dintr-un material dat (aliaje, minereuri, ape etc.).*

Deși metodele instrumentale tind să aibă o aplicare predominantă, mai ales în laboratoarele uzinale, totuși ele nu vor putea înlocui în întregime metodele clasice de analiză. În practica de toate zilele se întîlnesc încă multe cazuri cînd se cere o precizie și exactitate mult mai mare (în cercetare, expertize chimice, cazuri de litigiu etc.), cînd se apelează mai ales la metode chimice de analiză clasică (gravimetrie, volumetrie...) bine cunoscute.

Lucrarea de față poate fi de folos tuturor chimiștilor, ingineri și tehnologi, din întreprinderile industriale, din institutele de cercetări, studenților și cadrelor didactice din învățămîntul superior.

Autorul

Cuprins

Introducere 13

PARTEA GENERALĂ

Cap. I. **Considerații generale** 17

I. 1. Diviziunile chimiei analitice 17
I. 2. Problemele caracteristice analizei chimice 18
I. 3. Ustensilele și aparatura necesare analizei chimice cantitative 19
I. 4. Proprietățile diferitelor materiale din care sînt confecționate ustensilele de laborator 28
I. 5. Curățirea vaselor 30
I. 6. Balanța analitică și regulile de cîntărire 32
I. 7. Reactivii chimici 39
I. 8. Planul desfășurării analizei chimice 41
I. 9. Pregătirea substanțelor pentru analiză 42
I.10. Dizolvarea și dezagregarea substanțelor 48
I.11. Distrugerea substanțelor organice 62
I.12. Evaporarea soluțiilor 63

Cap. II. **Metode analitice chimice: gravimetria** 66

II.1. Natura reacțiilor chimice folosite în analiza cantitativă 66
II.2. Analiza gravimetrică. Noțiuni teoretice și practice (produs de solubilitate, activitate) 71
II.3. Factorii care influențează solubilitatea electroliților greu solubili 78
II.4. Precipitarea în funcție de aciditatea soluției 84
II.4.1. Influența ionilor de hidrogen sau efectul pH-ului 84
II.4.2. Precipitarea ionilor metalelor grele ca sulfuri 87
II.4.3. Precipitarea hidroxizilor metalici 89
II.4.4. Precipitare omogenă 92
II.4.5. Formarea complecșilor interni pentru dozări gravimetice 95
II.4.6. Formarea amminelor complexe 99
II.5. Formarea și evoluția (învechirea) precipitatelor 102
II.5.1. Formarea precipitatelor 102
II.5.2. Reguli de precipitare cantitativă 104

II.6. Impurificarea precipitatelor (adsorbție, soluții coloidale, ocluziune etc.) 109
II.7. Coprecipitarea și separarea urmelor de elemente 115
II.8. Postprecipitarea 116
II.9. Îmbătrînirea precipitatelor 117
II.10. Filtrarea precipitatelor 117
II.11. Spălarea precipitatelor 122
II.12. Dizolvarea precipitatelor și reprecipitarea lor 125
II.13. Uscarea și calcinarea precipitatelor 125

Cap. III. **Volumetrie** 131

III.1. Noțiuni teoretice și practice 131
III.1.1. Măsurarea volumelor 132
III.1.2. Verificarea capacității vaselor gradate 135
III.1.3. Prepararea soluțiilor titrate și stabilirea titrului 137
III.1.4. Cauze de erori la titrare 142
III.1.5. Păstrarea soluțiilor titrate 143
III.1.6. Reacțiile utilizate în volumetrie 145
III.2. Metode prin reacții de neutralizare (protolitice) 145
III.2.1. Ionizarea apei și exponentul de hidrogen sau pH. 145
III.2.2. Disocierea hidrolitică sau hidroliza 148
III.2.3. Curbe de neutralizare 152
III.2.4. Indicatori acido-bazici 157
III.3. Analize de neutralizare 166
III.3.1. Substanțe etalon 167
III.3.2. Dozări acidimetrice și alcalimetrice 171
III.4. Dozări volumetrice prin reacții de deplasare 179
III.5. Volumetrie folosind reacții de oxido-reducere 185
III.5.1. Potențial de oxidare și reducere 186
III.5.2. Raportul dintre potențialul normal și constanta de echilibru 189
III.5.3. Raportul concentrațiilor la echivalență 191
III.5.4. Curbele de titrare la reacțiile de oxido-reducere 192
III.5.5. Indicatori redox 196
III.5.6. Viteza reacțiilor redox 201
III.5.7. Factorii care pot modifica potențialul de oxido-reducere. Erori de titrare redox 202
III.6. Metode de dozare volumetrică redox 205
III.7. Determinări permanganometrice 207
III.8. Procedee de reducere a ionilor cu valență superioară . . . 211
III.9. Determinări indirecte cu permanganat 213
III.10. Bicromatometrie 215
III.11. Iodometrie 216
III.12. Titrări iodometrice 219
III.13. Titrarea iodometrică indirectă 221
III.14. Iodatometrie 224
III.15. Bromatometrie 226
III.16. Cerimetrie 228
III.17. Soluții titrate reducătoare 230
III.18. Metode volumetrice prin reacții de precipitare 232
III.19. Argentometrie 239

III.20. Volumetrie prin reacţii de precipitare hidrolitică 243
III.21. Metode volumetrice cu formare de compuşi puţin disociaţi 244
III.22. Metode volumetrice cu formare de complecşi 246
III.23. Complexometrie 251
III.24. Complexometrie prin retitrarea excesului de reactiv . . . 259
III.25. Titrarea complexometrică indirectă 260
III.26. Titrări catalimetrice 260
III.27. Titrări în medii neapoase 261

Cap. IV. **Metode fizico-chimice** 265

IV.1. Generalităţi 265
IV.2. Analiza termică 266

Cap. V. **Metode electrochimice** 273

V.1. Electrogravimetrie 273
V.2. Electroliza internă 285
V.3. Metode potenţiometrice 286
V.4. Metode conductometrice 291
V.5. Alte metode electrochimice 298

Cap. VI. **Metode optice de analiză** 299

VI.1. Metode optice de emisie 299
VI.2. Colorimetrie şi spectrofotometrie 302
VI.3. Metode colorimetrice 305
VI.4. Metode fotometrice şi spectrofotometrice 307
VI.5. Spectroscopie de absorbţie atomică 309
VI.6. Nefelometrie şi turbidimetrie 313

Cap. VII. **Microanaliza şi analiza urmelor** 315

VII.1. Microanaliza 315
VII.2. Analiza urmelor 316
VII.3. Automatizarea şi tehnicizarea metodelor de analiză chimică 317

Cap. VIII. **Prelucrarea, interpretarea şi aprecierea datelor analizei chimice** 319

VIII.1. Caietul de laborator 319
VIII.2. Calculul analizei 319
VIII.3. Analiza indirectă 321
VIII.4. Calculul formulei chimice a unei substanţe, din datele analitice 323
VIII.5. Calculul erorilor la analizele chimice 324
VIII.6. Exactitatea şi precizia analizelor 328

PARTEA SPECIALĂ

Cap. IX. **Determinarea conținutului de apă din substanța de analizat** 330

Cap. X. **Dozarea cationilor și a metalelor** 335

X. 1. Dozarea cationilor sub formă de halogenuri 335
X. 2. Dozarea cationilor sub formă de oxizi 338
X. 3. Dozarea cationilor sub formă de sulfați 344
X. 4. Dozarea cationilor sub formă de sulfuri 346
X. 5. Dozarea cationilor ca fosfați sau pirofosfați 349
X. 6. Dozarea cationilor sub formă de cromați 350
X. 7. Dozarea cationilor sub formă de carbonați 351
X. 8. Dozarea cationilor sub formă de oxalați 351
X. 9. Dozarea cationilor sub formă de săruri complexe organice sau ammine complexe 352
X.10. Dozarea cationilor sub formă de metale 358

Cap. XI. **Dozarea anionilor și a elementelor nemetalice** 364

XI. 1. Dozarea anionilor sub formă de săruri de argint 364
XI. 2. Dozarea anionilor sub formă de săruri de magneziu . . . 366
XI. 3. Dozarea anionilor sub formă de săruri de calciu 367
XI. 4. Dozarea anionilor sub formă de săruri de bariu 368
XI. 5. Dozarea anionilor sub formă de săruri de plumb 369
XI. 6. Dozarea anionilor sub formă de săruri de potasiu 370
XI. 7. Dozarea anionilor sub formă de săruri de mercur . . . 370
XI. 8. Dozarea anionilor sub formă de oxizi 370
XI. 9. Precipitarea anionilor cu substanțe organice 372
XI.10. Dozarea anionilor sub formă de ammine complexe . . . 373
XI.11. Dozarea anionilor sub formă de elemente 373
XI.12. Determinarea CO_3^{2-} din carbonați 374

Cap. XII. **Separările** 377

XII. 1. Separarea cu ajutorul reactivilor specifici 378
XII. 2. Separarea prin hidroliză 379
XII. 3. Separarea cu hidrogen sulfurat 381
XII. 4. Separarea prin schimbarea valenței unui component prin oxidare sau reducere 382
XII. 5. Determinarea componenților prin diferență 382
XII. 6. Separarea prin distilare 383
XII. 7. Separarea prin extracție cu un solvent 384
XII. 8. Separarea prin cromatografie 388
XII. 9. Separarea cu schimbători de ioni 389
XII.10. Separarea anionilor 394
XII.11. Analiza indirectă 395

Cap.XIII. **Analiza aliajelor** 396

XIII.1. Aliaje cu cupru 396
XIII.2. Aliaje cu staniu și stibiu. 397

XIII.3. Aliaje ușoare 398
XIII.4. Analiza fontelor și a oțelurilor obișnuite 400

Cap. XIV. **Analiza minereurilor** 406

XIV.1. Analiza oxizilor naturali sau tehnici 407
XIV.2. Analiza carbonaților 407
XIV.3. Analiza sulfaților greu solubili 407
XIV.4. Analiza sulfurilor minerale 409
XIV.5. Analiza minereurilor cu arsen, stibiu și staniu 411
XIV.6. Analiza fosfaților minerali 412
XIV.7. Analiza silicaților 413

Cap. XV. **Analiza apelor naturale** 419

Cap. XVI. **Analiza solulu**[1] 433

Cap. XVII. **Analiza îngrășămintelor chimice** 435
XVII.1. Îngrășăminte cu fosfor 436
XVII.2. Îngrășăminte cu potasiu 438
XVII.3. Îngrășăminte cu azot 439

Cap. XVIII. **Dozarea elementelor anorganice din materii de natură vegetală și animală** 440

XVIII.1. Pregătirea produsului de analizat în vederea calcinării 440
XVIII.2. Calcinarea sau obținerea cenușii 441
XVIII.3. Analiza calitativă a cenușii 441
XVIII.4. Analiza cantitativă a cenușii 442

Cap. XIX. **Analiza gazelor** 444

Bibliografie 447

Index alfabetic 451

Inorganic quantitative chemical analysis (Abstract) 456

Introducere

Analiza chimică este de mare importanță pentru știință și tehnică. În legătură cu cerințele crescînde care apar în diverse ramuri industriale, în ceea ce privește constanța și calitatea produselor, analiza chimică are un rol de prim ordin. Cu ajutorul analizei chimice se determină compoziția unei substanțe, se controlează calitatea materiilor prime necesare în diferite industrii, se urmăresc procesele tehnologice în fazele lor succesive.

Astăzi este pe deplin stabilit faptul că de un control riguros al diferitelor faze de fabricație depinde nu numai calitatea produselor obținute, oricare ar fi ele, ci și folosirea rațională a materiilor prime.

Însăși cunoașterea temeinică a chimiei nu este posibilă fără chimie analitică, deoarece ea prezintă și sugerează aplicații practice imediate, fiind un mijloc de control și de apreciere critică în cercetările științifice din domeniile chimiei. În pregătirea chimiștilor în cadrul lucrărilor de chimie analitică calitativă în special, viitorul chimist învață să gîndească cu formulele și reacțiile chimice. Observarea fenomenelor ușurează înțelegerea legilor chimiei, ușurează aprofundarea interpretărilor matematice corespunzătoare, care s-au dezvoltat mult mai tîrziu în istoria științei chimice.

Se poate considera că analiza chimică a luat naștere odată cu metodele rudimentare de prelucrare a metalelor, de cînd sînt menționate unele indicații sporadice de analiză chimică foarte aproximativă. Analiza chimică a progresat însă foarte încet ca însăși știința chimiei. La început, cercetările analitice se făceau mai ales prin docimasie, calcinarea minereurilor sau topirea metalelor. Numai după descoperirea acizilor minerali se poate vorbi de încercări analitice asupra substanțelor în soluții.

Robert Boyle (1627—1691) a fost primul care a adunat și sistematizat, în oarecare măsură, reacțiile potrivite pentru recunoașterea diferitelor substanțe, întrebuințînd primul și noțiunea de analiză chimică în sensul cunoscut azi.

Datele obținute prin analiza chimică în secolul al XVIII-lea au făcut posibile descoperirea legilor și fundamentarea teoriei chimice, în primul rînd prin cercetările lui M.V. Lomonosov (1711—1765), A.L. Lavoisier (1743—1794), B. Richter (1762—1807), L. Proust (1754—1826) și J. Dalton (1766—1844).

Ideile lor au avut o influență puternică și au dat analizei chimice un nou impuls mai ales în sens cantitativ.

Unul dintre cei mai de seamă chimiști analiști din secolul al XVIII-lea a fost T.O. Bergman (1735—1784), profesor de chimie la Upsala (Norve-

gia). El a a enunțat principiul fundamental în chimia analitică cantitativă și anume : pentru determinarea metalelor, care obișnuit se găsesc în amestec, ele trebuie transformate într-o combinație cunoscută care se separă ușor.

Cam în același timp, M.H. Klaproth (1743—1817) recomandă o grijă deosebită la uscarea sau calcinarea substanțelor pînă la greutate constantă a combinațiilor separate și folosite în analiza chimică. Aceste principii sînt valabile și azi pentru orice substanță supusă analizei. Dar J. Berzelius (1779—1848) este acela care fundamentează analiza cantitativă, mai ales analiza gravimetrică, bazîndu-se pe cîntăriri cît mai exacte, precum și prin obținerea reactivilor cît mai puri pe care chimiștii de atunci îi preparau singuri.

După Berzelius, analiza gravimetrică s-a dezvoltat în mod deosebit, dar cea mai însemnată contribuție a fost introducerea reactivilor organici. Astfel, în 1885, M. Ilinsky și G. von Knorre au propus *α-nitrozo-β-naftol* ca reactiv pentru determinarea cobaltului, în 1905, L.H. Ciugaev a propus *dimetilglioxima* pentru determinarea nichelului, iar în 1909, O. Bandische introduce în chimia analitică *cupferonul* pentru precipitarea și separarea cantitativă a diferiților ioni metalici (Cu, Bi, Ga, Fe, Ti, Zr, Th, Nb). G. Spacu propune ca reactivi de precipitare : *piridina* (1922), mulți *ioni complecși*, *mercaptobenztiazolul* (1935) ; R. Berg a propus *oxina*(1938) după care s-a propus utilizarea analitică a multor combinații organice.

Cercetările pentru microgravimetrie au apărut la începutul secolului XX, odată cu dezvoltarea și perfecționarea construirii balanței analitice, cel mai însemnat instrument pentru chimiștii analiști.

Metodele chimice clasice de analiză cantitativă (analiza gravimetrică și titrimetrică, prin care se măsoară masa, direct sau indirect), azi sînt înlocuite din ce în ce mai mult prin metode instrumentale (care măsoară proprietăți fizice dependente sau independente de masă), mai ales în industrie, unde necesitatea obținerii rezultatelor analitice cît mai rapid posibil și în mod continuu, a favorizat dezvoltarea și utilizarea acestor din urmă metode tehnicizate sau chiar automatizate.

Totuși sînt încă multe împrejurări (expertize chimice, stabilirea exactă a compoziției unui minereu sau alt material complex, cazuri de litigiu, verificarea unei metode analitice sau stabilirea unei noi metode de analiză), cînd se cere o precizie și exactitate mai mare. Atunci se apelează la analiza chimică clasică și deseori la metodele gravimetrice bine cunoscute și verificate.

Pe de altă parte, analiza clasică și mai ales analiza chimică gravimetrică, este disciplina care asigură formarea viitorilor buni chimiști analiști, deprinzîndu-i în primul rînd cu folosirea corectă a balanței analitice și respectarea întocmai a condițiilor de lucru, dezvoltîndu-le atenția și discernămîntul alegerii metodicii și respectării mersului cercetării analitice.

Metodele volumetrice, în general, sînt mai rapide decît cele gravimetrice, dar adesea, cînd este vorba de un amestec, utilizarea lor este limitată. De aceea în analiza diferitelor materiale complexe se apelează în primul rînd la procedee gravimetrice, completate cu metode volumetrice clasice sau instrumentale moderne. De fapt, în analiza cantitativă se utilizează o serie de proprietăți fizice și chimice ale materiei în diferitele ei stări de agregare și de aceea analiza cantitativă prezintă mai multe aspecte distincte, formînd subdisciplini aparte fără a putea fi cu totul independente.

În general, pentru a se măsura concentrația unui component dintr-o substanță sau amestec de substanțe printr-o metodă fizico-chimică sau fizică, asupra materialului de analizat se aplică mai întîi o serie de procedee chimice utilizate în mod curent în laboratoarele chimice.

În prima parte a lucrării de față, *partea generală*, aceste aspecte ale chimiei analitice vor forma capitole succesive privind analiza gravimetrică, analiza volumetrică (titrimetrică), analiza gaz-volumetrică, diferitele metode fizico-chimice și fizice, printre care predomină metodele electrice și optice, apoi microanaliza și analiza în urme etc.

Se va stărui mai mult asupra analizei chimice gravimetrice ca disciplină analitică cantitativă de bază, cu dezvoltarea operațiilor și a părții teoretice corespunzătoare. Partea generală se încheie cu considerații asupra prelucrării și interpretării statistice a rezultatelor analizelor.

Partea a doua a lucrării, *partea specială*, va cuprinde indicații practice, mai largi sau mai în amănunt, ale metodelor de determinare gravimetrică sau diferite forme de dozare ale cationilor și ale anionilor. Dintre aceste metode s-au ales cele mai accesibile și cele mai des întrebuințate în orice laborator. Partea specială cuprinde și indicații asupra metodelor de separare (separare cu reactivi specifici, prin hidroliză, separarea cu hidrogen sulfurat, separarea prin distilare și volatilizare, prin extracție, cromatografie, schimbători de ioni etc.).

După acestea, va fi descris mai detaliat, cu exemple concrete, mersul analizei metalelor și aliajelor, a minereurilor, a apelor naturale, a solului, a componenților anorganici din plante, îngrășăminte chimice etc., pentru care se aplică diferite metode chimice, fizico-chimice și fizice.

Avînd în vedere importanța deosebită a analizei chimice anorganice practice, lucrarea de față se adresează tuturor chimiștilor din laboratoarele uzinale, din întreprinderi chimice sau cu caracter mai puțin chimic, ingineri și tehnologi, cercetători din institutele de profil, cadre didactice și studenți din învățămîntul tehnic superior și universitar.

PARTEA GENERALĂ

I. Considerații generale

I.1. Diviziunile chimiei analitice

Practica analizei chimice cuprinde două mari compartimente, legate între ele prin reacțiile chimice utilizate, anume: analiza calitativă și analiza cantitativă.

Prin formarea unui precipitat, prin schimbarea unei culori sau prin degajarea unui gaz etc., *analiza calitativă* ne arată natura elementelor sau a grupărilor de elemente care intră în compoziția materialului de analizat. Analiza chimică cantitativă permite calcularea proporțiilor în care se află amestecate sau combinate aceste elemente.

Analiza calitativă trebuie să preceadă totdeauna analiza cantitativă, deoarece alegerea procedeului de analiză cantitativă ce trebuie urmat depinde de natura și complexitatea componenților, de raportul lor aproximativ, ca și de impuritățile ce se află în materialul de analizat.

Analiza cantitativă utilizează o serie de proprietăți fizice și chimice ale materiei în diferitele ei stări de agregare și, de aceea, analiza cantitativă se împarte în mai multe capitole sau părți distincte, după caracteristica metodelor aplicate: metode chimice, metode fizico-chimice și metode fizice.

Metodele chimice se subdivid și ele în mai multe clase: *analiza gravimetrică, analiza volumetrică și analiza de gaze* (gaz-volumetrie).

Metodele chimice, în subdiviziunile lor, se folosesc de puține indicații practice caracteristice. Astfel:

a. la analiza gravimetrică se măsoară greutatea precipitatului format în reacție;

b. la analiza volumetrică se măsoară volumul soluției de reactiv, de concentrație cunoscută, consumat în reacție;

c. la analiza de gaze se măsoară variația volumului amestecului de gaze, în urma diferitelor reacții.

De obicei metodele chimice cer un timp mai lung pentru executarea lor, ceea ce constituie un dezavantaj, dar ele se îmbunătățesc mereu prin introducerea unor noi reactivi, mai ales organici, prin procedee mai rapide sau prin crearea unei aparaturi automatizate.

Studiindu-se interdependența dintre fenomenele fizice și chimice, s-a ajuns la multiplele *metode de analize fizico-chimice și fizice* cunoscute azi. Astfel sînt *metodele electrochimice*: potențiometrice, conductometrice, amperometrice, voltametrice, culometrice, polarografice, electrogravimetrice, electroliză internă, titrări în înaltă frecvență ș.a. Ca *metode optice* fizico-chimice cele mai intrebuințate sînt: colorimetria, spectrofotometria, nefelometria, fotometria de flacără, cromatografia etc.

Metodele fizico-chimice prezintă avantajul că măsoară sfîrşitul reacţiei în mod obiectiv, prin intermediul unei aparaturi adecvate, sînt mai rapide decît metodele chimice. Acest fel de metode pot fi întrebuințate pentru un control continuu şi automat al compoziţiei chimice a unui sistem variabil în desfăşurarea unor procese tehnologice. De exemplu, analiza continuă şi înregistrarea automată a compoziţiei chimice a gazelor din cuptoarele metalurgice.

Metodele fizice de analiză care s-au extins foarte mult, datorită sensibilităţii ridicate, se bazează pe corelaţia dintre compoziţia chimică a unei substanţe şi una sau alta dintre proprietăţile sale fizice măsurată cu un aparat corespunzător. Aceste metode cu viteză mare de execuţie şi cu posibilităţi de înregistrare automată se pot aplica pentru controlul continuu al proceselor de producţie, contribuind în bună măsură la dezvoltarea tehnicii noi. Adeseori pentru aplicarea *metodelor fizice* nu este necesară prelucrarea chimică a materialului supus analizei, dar este indispensabilă realizarea în prealabil a unor seturi de etaloane sintetice, cu conţinut cunoscut în elementul sau elementele de dozat, pentru comparaţie.

Astfel este *analiza spectrală de emisie*, exclusiv pentru determinarea ionilor metalici, *analiza radiometrică*, *röntgenspectroscopie cantitativă* ş.a.

Tot metode fizice de analiză sînt : *măsurarea densităţilor* (cu areometru, picnometru sau balanţa Westfal) ; *volumetria termometrică*, prin măsurarea căldurii de reacţie ; *refractometria* soluţiilor, prin măsurarea indicelui de refracţie din care se poate deduce concentraţia substanţei dizolvate ; *polarimetrie*, prin care se măsoară rotirea planului de polarizare a luminii ce trece printr-o soluţie, mărimea unghiului de rotire fiind funcţie de concentraţie etc.

I.2. Problemele caracteristice analizei chimice

O problemă mai dificilă, care se prezintă chimistului analist, este atunci cînd se cere analiza unui material complex, format din mai mulţi componenţi. Dacă în cazul substanţelor simple, cu 1—2 componenţi, se pot aplica multe metode de dozare, bine studiate, în cazul separării şi dozării cantitative a mai multor componenţi, care se găsesc în stare solidă sau în stare dizolvată, alegerea procedeului de urmat nu mai este atît de simplă. Pentru rezolvarea unei astfel de probleme se apelează la procedee combinate între metode gravimetrice, pentru dozarea unor componenţi, cu metode volumetrice, fizico-chimice sau fizice, pentru determinarea altor componenţi. Există metode care se întrebuinţează numai în cazuri particulare, dar sînt şi procedee generale de separare care se utilizează în mod frecvent.

În afară de metode chimice pentru separare, care exploatează echilibrele termodinamice sau efectele cinetice, există diferite metode de extracţie, diferite variante cromatografice, schimbători de ioni, cromatografie de gaze, separări cinetice (sedimentare, centrifugare şi ultracentrifugare, dializa, electroforeza etc.).

Corespunzător problemelor foarte variate, în chimia analitică s-au dezvoltat domenii speciale mai ales după natura substanţelor de analizat (analiza metalelor, analiza silicaţilor sau altor minereuri), sau anumite

domenii de lucru specifice cum sînt analiza alimentelor și băuturilor, analiza biochimică sau clinică, analiza de control uzinal etc.

De exemplu, într-o întreprindere industrială sau exploatare minieră, se cer metode speciale de marcare a materiilor prime sau ale produselor derivate. *Metodele de marcare* sînt caracterizate printr-un grad mare de precizie, cerînd atenție deosebită și un timp mai lung de execuție. Pentru controlul de zi cu zi sau oră de oră a mersului proceselor tehnologice, pe faze principale de fabricație, se aplică *metode rapide*, cu o precizie mai mică dar care să asigure calitatea cerută, evitarea rebuturilor și utilizarea cît mai economică a materiilor prime.

Cînd se cere verificarea unor rezultate obținute prin aplicarea unei metode de marcare, se apelează la anumite *metode de control*, care cer o atenție și o precizie mărită pentru a înlătura erorile accidentale sau cele sistematice.

În întreprinderi se pot ivi cazuri de contestație sau litigiu asupra calității materiilor prime, a produselor derivate sau finite. Atunci se aplică *metode de arbitraj*, care de obicei sînt standardizate sau sînt alese de părțile în litigiu. Analizele de arbitraj se execută în laboratoare diferite sau de către alt chimist cu calificare superioară. Metodele de arbitraj se aplică pe proba medie pe care s-a executat analiza contestată sau se recoltează o nouă probă medie din materialul în cauză.

Chimistul analist în activitatea sa urmărește totdeauna un scop concret, privind fie cercetarea analitică a unui material dat, fie cercetarea și elaborarea unei noi metode de analiză. Pentru rezolvarea problemelor puse, chimistul analist alege, după proprietățile substanței, o metodă de analiză potrivită sau, la nevoie, apelează la un procedeu de separare corespunzător.

Caracteristica chimiei analitice este tocmai această combinare, această apropiere, dintre proprietățile substanțelor și posibilitățile de aplicare ale diferitelor procedee de separare și dozare. La fiecare analiză, tehnica de lucru este adaptată și după cantitatea de substanță pusă la dispoziție, distingîndu-se astfel : *metode macro-*, *semimicro-* și *microanalitice*. În mod obișnuit se lucrează cu cantități de substanță de ordinul $10^{-2}...10^{-1}$ g, dar și cu cantități mult mai mici, chiar de ordinul de mărime 10^{-9} g. Experimental, timpul necesar executării analizei crește cu micșorarea cantității de substanță disponibilă.

Chimistul analist trebuie să cunoască scopul analizei și să primească toate informațiile posibile asupra materialului prezentat, pentru a putea să prevadă posibilitatea rezolvării puse, în timpul cerut.

I.3. Ustensilele și aparatura necesare analizei chimice cantitative

Pentru analiza cantitativă a unei substanțe, sînt necesare vase, ustensile de laborator și aparate. Unele din ele sînt identice cu cele folosite pentru analiza calitativă, altele sînt însă deosebite și construite potrivit scopului urmărit. Aceste obiecte sînt confecționate din diferite materiale, de exemplu : sticlă, porțelan, cuarț, platină, alamă, nichel, argint, oțel etc. Este necesar să se cunoască pe lîngă modul de întrebuințare a acestor ustensile,

și proprietățile materialelor din care sînt confecționate, pentru a evita unele erori în efectuarea analizei cantitative, erori datorită comportării diferite (coroziune) a acestor materiale față de reactivii întrebuințați.

I.3.1. Vase și ustensile de laborator

În tabela 1 sînt enumerate vasele, ustensilele și aparatele necesare analizei chimice, cu indicarea materialului din care sînt confecționate și mărimea sau capacitatea lor. În continuare, pentru unele se vor aminti sau descrie mai detaliat caracteristicile și modul lor de întrebuințare în practica analizei chimice cantitative.

În *fiolele de cîntărire* cu dop șlefuit (fig. 1) se vor cîntări mai ales substanțele care nu sînt stabile la aer, sînt higroscopice sau se descompun. Pentru substanțe stabile la aer se pot folosi și sticle de ceas mici.

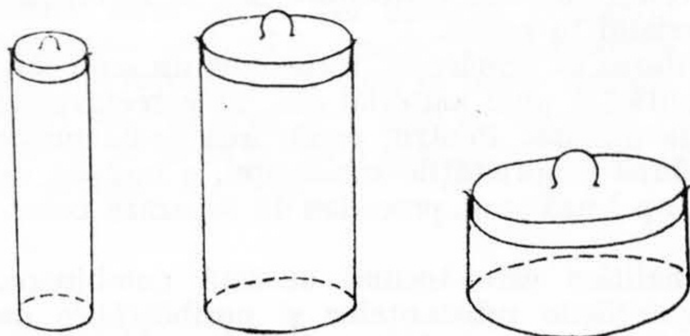


Fig. 1. — Fiole de cîntărire.

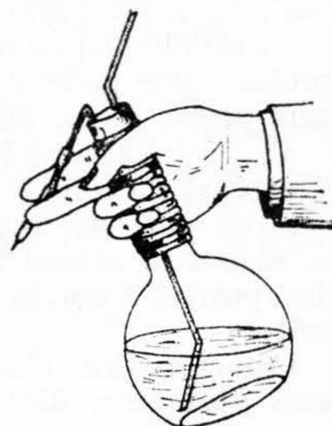


Fig. 2. — Pisetă sau stropitor

Pahare cilindrice cu cioc, sînt mai comode pentru transvazare (la filtrare) decît cele fără cioc. În cazul cînd se întrebuințează pahare fără cioc, exteriorul buzei paharului pe partea pe unde se scurge soluția se unge cu un strat foarte subțire de vaselină sau de ulei de silicon, pe o lungime de 2—3 cm și înălțime de 1 cm. Procedînd astfel, soluția sau lichidul de transvazat nu se va mai prelinge pe peretele exterior al paharului.

Baghete, vergele de sticlă lungi de 15—20 cm, cu diametrul de 3—5 mm. Baghetele trebuie să depășească cu aproximativ 7 cm înălțimea paharului și să fie rotunjite la capete prin topire în flacără, pentru a nu zgiria pereții paharului și a nu amesteca sfărîmăturile de sticlă cu eventualul precipitat. Unele baghete să fie prevăzute la un capăt cu un tub subțire de cauciuc (lung de 15—20 mm), servind la desprinderea precipitatelor cristaline aderente de pereții paharelor. Tubul de cauciuc trebuie să rămînă 4—5 mm în afara capătului baghetei și să fie închise prin turtire, în așa fel încît precipitatul să nu pătrundă în tubul de cauciuc. Tubul de cauciuc trebuie înlocuit din timp în timp.

Pisete sau stropitori (fig. 2), de obicei baloane de sticlă cu fund plat, de diferite capacități (250—1000 ml) pentru apă distilată rece sau fierbinte, pentru soluții de spălare cu compoziții diferite în funcție de deter-

Tabela 1

Vase, ustensile şi aparatură necesare analizei chimice cantitative

1. Eprubete de diferite mărimi.
2. Fiole de cîntărire cu dop rodat.
3. Pahare cu cioc, tip Berzelius, formă joasă, formă înaltă : 25, 50, 100, 250... ... 1000 ml.
4. Vergele de sticlă (baghete) : Ø 3—5 mm ; l = 15—20 cm.
5. Sticle de ceas cu diametre corespunzătoare paharelor.
6. Cristalizoare de sticlă, cu sau fără cioc.
7. Baloane de sticlă cu fund plat sau rotund.
8. Pisete (stropitor) : 100, 250, 500, 1000 ml.
9. Flacoane conice, tip Erlenmayer : 100, 250, 300, 500 ... ml.
10. Pîlnii de sticlă pentru filtrare, de separare (picurătoare).
11. Creuzete filtrante de sticlă şi de porţelan.
12. Creuzete cu capac, formă largă sau înaltă, de porţelan (cuarţ, platină, argint, nichel).
13. Capsule de porţelan (platină, nichel, argint).
14. Pîlnii de sticlă sau porţelan, tip Büchner, pentru filtrare la vid.
15. Flacoane conice, cu pereţi groşi, pentru filtrare la vid.
16. Trompe de apă, din sticlă sau metalice, pentru filtrare la vid.
17. Exsicatoare de sticlă cu placă de porţelan, simple şi de vid.
18. Cilindri gradaţi : 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ml.
19. Pipete cu bulă (1...50 ml).
20. Pipete gradate (1/10, 1/20 ml) de 1, 2, 5, 10, 25 ml.
21. Biurete gradate (1/10 ml) : 10, 25, 50 ml.
22. Semimicro- şi microbiurete (1/20 ml) : 1, 2, 5, 10 ml.
23. Baloane cotate : 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ml.
24. Mojare cu pistil de sticlă, porţelan, agat, oţel, mori cu bile.
25. Spatule şi linguriţe de corn (masă plastică, porţelan, nichel, platină ...) ; pensulă mică.
26. Pensete.
27. Cleşte de creuzet din oţel inoxidabil sau de nichel . . .
28. Triunghiuri pentru creuzete (îmbrăcate cu tuburi de porţelan sau de cuarţ).
29. Stative pentru eprubete şi pentru pîlnii, din lemn sau masă plastică.
30. Stative metalice, cleme, mufe, inele.
31. Trepiede metalice.
32. Pînze metalice (12 × 12 cm) cu sau fără azbest.
33. Becuri de gaz : Bunsen, Teclu, Mecker, suflător.
34. Diferite dispozitive pentru ataşat la becurile de gaz.
35. Tuburi de cauciuc de legătură pentru refrigerente (becuri de gaz, trompă etc.).
36. Inele, manşoane sau plăci de cauciuc pentru fixarea creuzetelor sau a pîlniilor filtrante.
37. Dopuri de plută sau de cauciuc.
38. Perforatoare pentru dopuri.
39. Hîrtie de filtru calitativă şi cantitativă.
40. Agitatoare electrice sau magnetice.
41. Centrifugă.
42. Set de site.
43. Băi de apă, de nisip, de aer.
44. Plăci (plite) încălzite electric.
45. Etuvă electrică cu termoregulator.
46. Cuptor electric pentru creuzete (850 şi 1000°).
47. Cuptor electric cu mufă (600—1200°).
48. Balanţă analitică (şi microbalanţă).
49. Balanţă tehnică şi balanţă de mînă.
50. Lupă, microscop.
51. Ochelari de protecţie.
52. Mănuşi de cauciuc.
53. Halat, prosop, cîrpe de şters.
54. Sticle de reactivi cu dop şlefuit, de diferite capacităţi (50—1000 ml).
55. Caiet de laborator.
56. Aparate speciale.

minarea gravimetrică care se efectuează. Pisetele servesc pentru aducerea precipitatelor pe hîrtia de filtru sau în creuzetul filtrant și spălarea lor și pentru multe alte operații. Piseta cu apă caldă va avea gîtul înfășurat cu un bandaj de sfoară groasă pentru a putea fi ușor de mînuit, atunci cînd apa este fierbinte.

Vîrful pisetei se va face mobil cu ajutorul unui tub de cauciuc așa cum se vede în fig. 2. Diametrul vîrfului pisetei trebuie să fie mai mic de 1 mm, pentru a obține un jet de apă subțire, care este mai eficace la spălările cantitative decît unul mai gros. Pentru cazul cînd este necesar ca spălarea unui precipitat să se facă cu un volum determinat din soluția de spălare, aceasta se va măsura cu un cilindru gradat înainte de a fi introdusă în stropitor.

Pîlnii de sticlă cu diametrul superior de aproximativ 6 cm și unghiul între pereții pîlniei de 60°. Tubul de scurgere al pîlniei trebuie să fie îngust (3—4 mm în interior) și cu o lungime mai mare decît înălțimea conului pîlniei ; așa-numitele „pîlnii pentru analiza cantitativă" au tubul de scurgere de 2—3 ori cît înălțimea conului pîlniei, iar puțin mai jos de vîrful conului au o gîtuitură. Aceste pîlnii sînt cele mai recomandate, ușurînd filtrarea și economisind timp.

Pentru filtrare, ca masă filtrantă, se utilizează *hîrtie de filtru calitativă*, în coale și *hîrtie de filtru cantitativă*, în rondele de diferite diametre, cele mai obișnuite fiind cele cu diametrul de 9 și 11 cm.

Hîrtia de filtru cantitativă lasă foarte puțină cenușă (0,03—0,07 mg) prin ardere, încît nu influențează determinarea, de aceea se și numește „fără cenușă". Hîrtia de filtru cantitativă este tratată cu acid clorhidric și acid fluorhidric. În comerț se găsesc trei feluri de hîrtie de filtru cantitativă în pachete de cîte 100 rondele — deosebindu-se prin mărimea porilor. Pachetele sau cutiile de hîrtie de filtru au benzi diferit colorate după mărimea porilor și fabrica respectivă. De exemplu, în pachetele cu ***bandă albastră*** hîrtia are porii foarte mici (<65 mμ), fiind indicată pentru precipitate foarte fine, cum ar fi $BaSO_4$; cea împachetată cu ***bandă albă*** are porii de mărime mijlocie (1,5—5 mμ) și este cea mai des întrebuințată ,iar cea împachetată cu ***bandă neagră*** (>5 mμ) are porii mai mari și se întrebuințează pentru precipitatele gelatinoase, cum este $Al(OH)_3$.

Creuzete filtrante din sticlă (fig. 3) se întrebuințează pentru filtrarea precipitatelor care se cîntăresc ca atare, după o simplă uscare în etuvă sau în vid, fără a fi calcinate. Creuzetele filtrante de sticlă sînt notate cu G(=Geräteglas, adică materialul din care e făcut creuzetul) și cu cifre : $1G_1$, $1G_2$...$1G_5$; $2G_1$, $2G_2$...Cu cît cifra de după litera G este mai mare, cu atît porii plăcii filtrante (pulbere de sticlă presată și sinterizată) sînt mai mici (100—200 μ, 40—50 μ, 20—25 μ, 5—15 μ, respectiv pentru 1, 2, 3, 4). Cifrele dinaintea literei G arată mărimea și forma creuzetului. Aceste creuzete se confecționează și în formă de pîlnie (fig. 4), care se folosesc mai ales pentru filtrarea soluțiilor puternic acide și chiar a acizilor concentrați. Trebuie să se evite filtrarea soluțiilor alcaline sau prea fierbinți pe aceste creuzete sau pîlnii. Creuzetele filtrante de sticlă pot fi uscate în etuvă, dar nu pot fi calcinate.

Pentru creuzetele filtrante este necesară o pîlnie specială și un inel de cauciuc, de mărimi potrivite, pentru a fixa creuzetul filtrant (fig. 5a). Pîlnia aceasta, cu ajutorul unui dop de plută sau de cauciuc se fixează în gîtul unui flacon de trompă cu tubulură laterală (fig. 5b), prin care se leagă la trompa de apă.

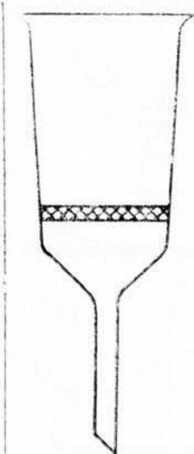
Flacoane conice, tip Erlenmayer (fig. 6) de 250–500 ml, folosite pentru colectarea soluţiilor filtrante şi pentru determinările volumetrice mai ales că se pot agita uşor.

Trompa de apă (fig. 7) este un dispozitiv de sticlă sau de metal, care serveşte pentru filtrare la vid (prin aspiraţie) sau pentru obţinerea





Fig. 3. — Creuzete filtrante din sticlă



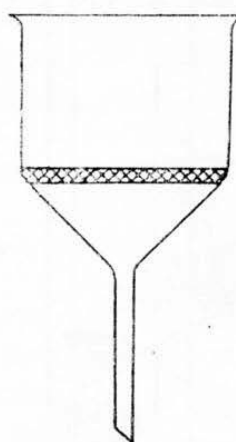


Fig. 4

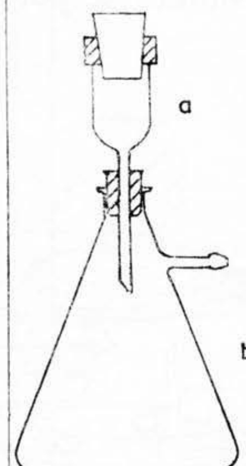
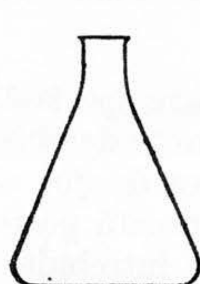
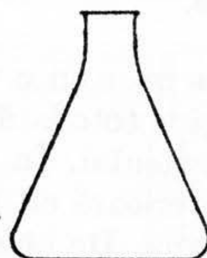


Fig. 5

Fig. 4. — Pilnii filtrante de sticlă pentru filtrarea acizilor concentraţi.
Fig. 5. — Pilnie pentru fixarea creuzetelor filtrante : *a*. pilnia ; *b*. flacon de trompă.





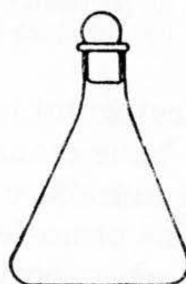


Fig. 6. — Flacoane conice tip Erlenmayer.

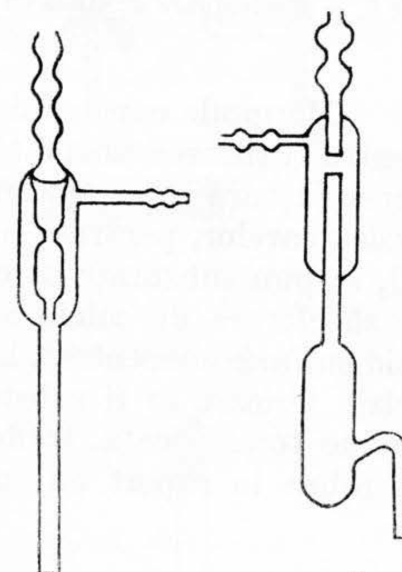


Fig.7. — Trompe de apă.

vidului într-un exsicator. Această aspiraţie sau vid se realizează cu un curent de apă. Pentru acelaşi scop se poate întrebuinţa o pompă de vid aspiro-respingătoare.

Exsicator de sticlă cu *placă de porţelan* (fig. 8a) ce se fixează în exsicator cu ajutorul a trei dopuri de plută. Cea mai potrivită dimensiune a exsicatorului este de 15–16 cm diametru interior. Placa de porţelan are 4–5 găuri circulare, de mărime potrivită, pentru aşezarea creuzetelor. În exsicator se introduc creuzetele de porţelan calde; prin răcirea lor în interior se produce un uşor vid. Cînd se deschide ulterior capacul exsicatorului (prin alunecare !) aerul intră brusc şi poate sufla precipitatele din creuzete, astfel că analiza trebuie să fie repetată. De aceea, creuzetele trebuie să fie acoperite cu capace, sau, mai practic, exsicatorul trebuie să

aibă un gît lateral prin care se fixează, cu ajutorul unui dop de cauciuc, un tub de sticlă cu robinet. Capătul tubului ce intră în exsicator să fie subțiat și îndoit așa cum se vede în fig. 8b, sau în fig. 8c. Prin deschiderea înceată a robinetului se evită ratarea analizei tocmai la sfîrșitul ei. Pe lîngă aceasta, în exsicatorul cu gît lateral (sau în capac, fig. 8b) și robinet se pot usca la vid precipitatele filtrate prin creuzete filtrante.

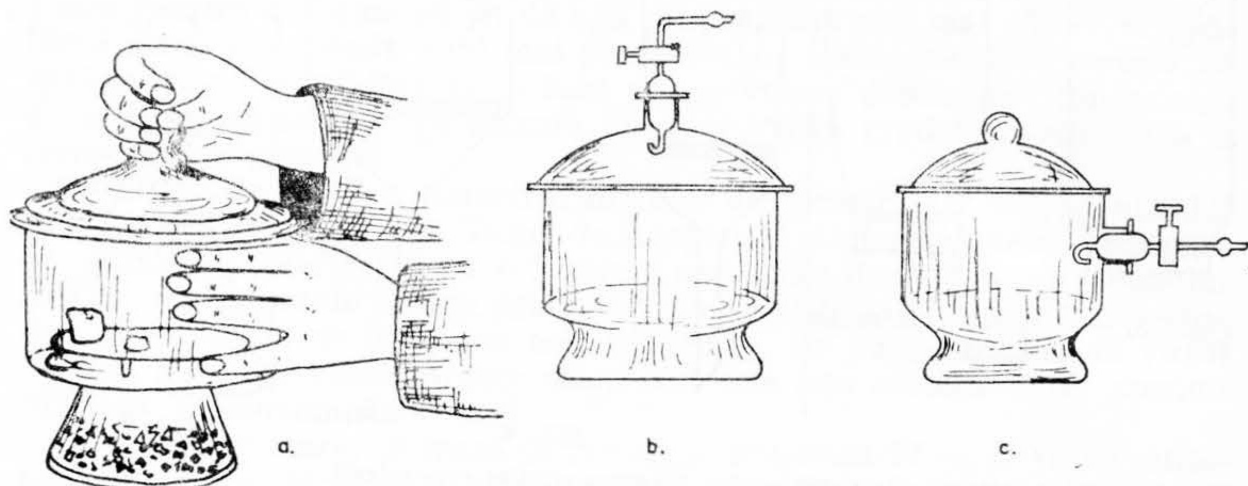


Fig.8. — Exsicatoare de sticlă cu plăci de porțelan : *a*. simplu ; *b*. de vid cu tubulură în capac ; *c*. cu tubulură laterală.

Marginile capacului exsicatorului trebuie unse cu o unsoare specială pentru realizarea unei cît mai bune etanșeități și totodată permite deschiderea ușoară prin apăsare și alunecare a capacului. În partea de jos a exsicatoarelor, pentru a menține atmosfera interioară cît mai uscată posibil, se pun substanțe care absorb vaporii de apă. De obicei se întrebuințează clorura de calciu anhidră sau oxid de calciu, anhidridă fosforică, acid sulfuric concentrat, hidroxid de sodiu sau de potasiu (cînd sînt vapori acizi). Oricare ar fi substanța deshidratantă, atmosfera din exsicator nu devine total uscată, totdeauna tensiunea de vapori ajunge la un anumit echilibru în raport cu substanța absorbantă.

I.3.2. Vase de sticlă cu volum gradat

Cilindri gradați de 10, 25, 100 și 250 ml gradați în mililitri, se folosesc pentru măsurarea aproximativă a volumelor lichidelor. Există cilindri gradați cu capacitate și mai mare (fig. 9).

Pipete folosite pentru măsurarea exactă a volumelor mai mici de lichid. Există pipete negradate, cu bulă de 1—50 ml și pipete gradate în subdiviziuni de ml (1/10, 1/20 ml) de capacitate de la 1 ml la 50 ml (fig. 10).

Biurete, obișnuit de 10, 25 și 50 ml, mai rar de 100 ml, gradate în 1/10 ml. Biuretele confecționate din tuburi mai înguste se pot grada în

diviziuni mai mici, de ex. 1/20 ml. Biuretele sînt tuburi care la partea inferioară se închid cu robinet fodat sau prin tuburi de cauciuc închise cu clemă metalică sau cu mărgea de sticlă, așa cum se vede în fig. 11.

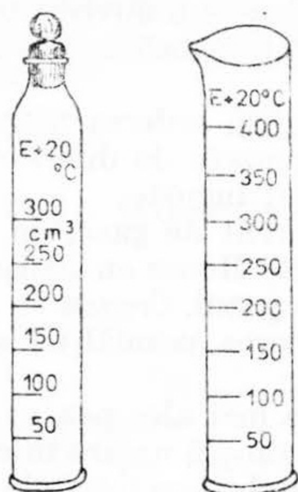


Fig. 9. — Cilindri gradați.

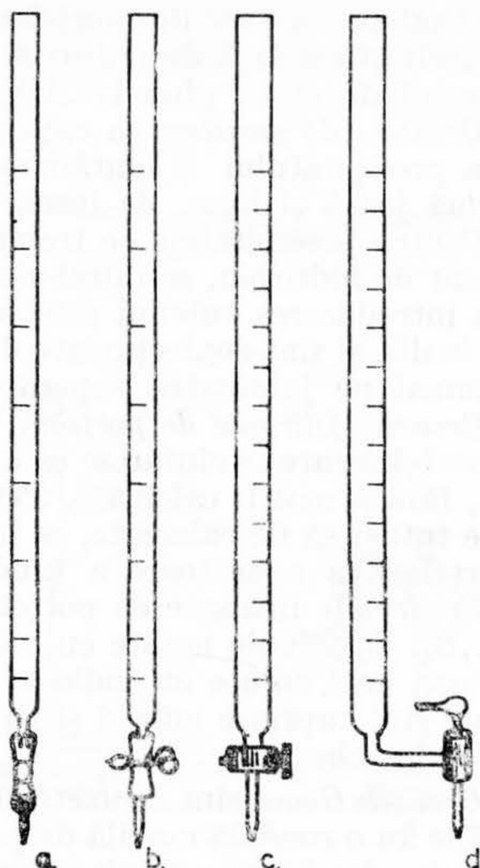


Fig. 11.— Biurete : *a.* cu mărgea ; *b.* cu clemă ; *c, d.* cu robinet.

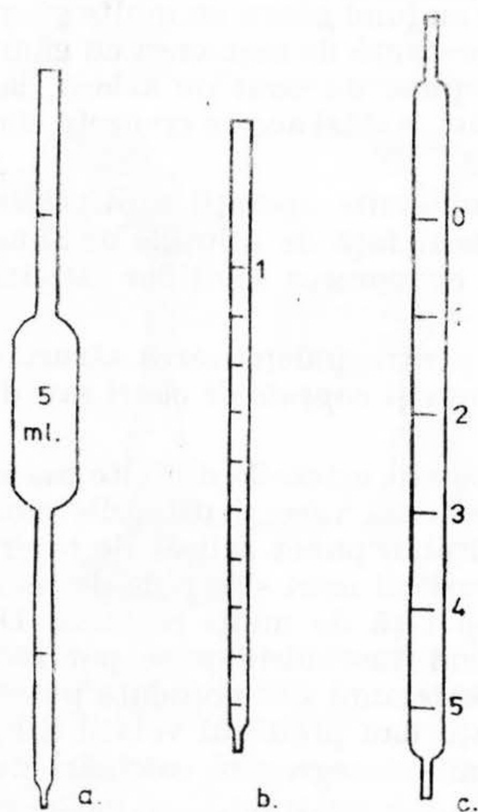


Fig. 10. — Pipete : *a.* cu bulă ; *b, c.* gradate.

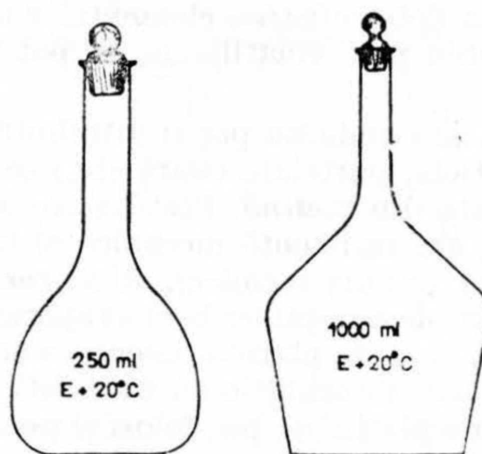


Fig. 12. — Baloane cotate.

Baloane cotate sînt baloane de sticlă cu fund plat, gît lung și dop rodat. Pe gîtul balonului se marchează un semn circular care indică limita de umplere pentru volumul scris pe balon. Baloanele cotate se întrebuințează pentru prepararea soluțiilor de o concentrație anumită și exactă (fig. 12).

I.3.3. Vase și ustensile din porțelan și din alte materiale

Se confecționează vase din porțelan smălțuit, care s-au dovedit mai rezistente decît sticla față de hidroxizi alcalini și pot fi încălzite la temperaturi destul de mari, pînă la 1000°.

Creuzete de porțelan cu capac, folosite pentru arderea filtrului, calcinarea precipitatului și cîntărirea lui. Sînt creuzete de diferite mărimi, de formă joasă și largi, de formă înaltă și mai înguste.

Pentru precipitatele ce trebuie arse în curent de gaze, de exemplu în curent de hidrogen, se întrebuințează creuzete Roose cu capac găurit, pentru introducerea tubului prin care se aduce gazul. *Creuzetele Roose* au formă înaltă și sînt confecționate din porțelan poros, nesmălțuit sau smălțuit numai pe jumătatea superioară.

Creuzete filtrante de porțelan întrebuințate mai ales pentru filtrarea precipitatelor care se cîntăresc ca atare, după o simplă uscare în etuvă sau în vid, fără a mai fi calcinate. Pentru cazul cînd precipitatele filtrante trebuie totuși să fie calcinate, se întrebuințează o capsulă mică, specială, de porțelan ca apărătoare a fundului filtrant al creuzetului.

Creuzetele filtrante de porțelan sînt notate de obicei cu literele A_1, A_2,...,B_1, B_2...Cele notate cu indicele 1 au placa filtrantă cu porii mai mici decît cele notate cu indicele 2. Diametrele porilor acestor creuzete filtrante sînt cuprinse între 6 și 10 μ. Creuzetele notate A_2 și B_2 sînt cele mai des întrebuințate.

Creuzete Gooch sînt creuzete de porțelan cu fund găurit cu multe găuri mici. Ele au o rondelă mobilă de porțelan prevăzută de asemenea cu găuri mici. Între fundul creuzetului și rondelă se pune un strat de azbest, iar deasupra rondelei un al doilea strat de azbest. Astăzi aceste creuzete sînt foarte rar întrebuințate.

Capsule de porțelan sînt folosite pentru multe operații cantitative, deoarece porțelanul smălțuit este mai rezistent față de soluțiile alcaline, decît sticla. În capsule se va face mai ales evaporarea soluțiilor alcaline și amoniacale.

La determinarea elementelor alcaline, pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu prin volatilizare, se pot întrebuința și *capsule de cuarț* sau de *platină*.

Acolo unde nu pot fi întrebuințate vase sau ustensile din alte materiale (sticlă, porțelan, cuarț etc.) se întrebuințează vase și ustensile confecționate din *platină*. Platina are avantajul unui punct ridicat de topire (1773°), are rezistență mecanică și suportă variații mari și rapide de temperatură (șocuri termice), fiind rezistentă și față de mulți reactivi. De exemplu, descompunerile și evaporările cu acid fluorhidric nu se pot face decît în vase de platină, deoarece sticla și porțelanul sînt corodate puternic de acid fluorhidric cu care SiO_2 și silicații dau produsul volatil SiF_4. Vasele de platină se pot folosi și pentru anumite dezagregări, calcinări etc.

În locul vaselor de sticlă sau porțelan, se pot folosi în special *creuzete și capsule din cuarț*. Vasele de cuarț sînt transparente ca sticla sau lăptoase din cauza unor bule mici de gaz conținute în masa cuarțului.

Creuzete și capsule de nichel, argint sau aur sînt stabile la soluții alcaline sau topituri alcaline. În cazuri mai rare se utilizează și *creuzete de oțel* pentru dezagregări prin topire alcalină oxidantă (cu Na_2O_2) a minereuri-

lor cu sulfuri. În timpul dezagregării, creuzetul se corodează puternic şi, în aceste probe, nu poate fi dozat fierul din minereuri.

Cleşte de creuzete. Pentru manipularea creuzetelor curate şi uscate se foloseşte un cleşte (sau pensetă) confecţionat din nichel, oţel inoxidabil, alamă sau aluminiu (fig. 13). Pentru creuzetele de platină, vîrful cleştelui să fie îmbrăcat în foiţă de platină, sau se poate folosi un cleşte de nichel pur.

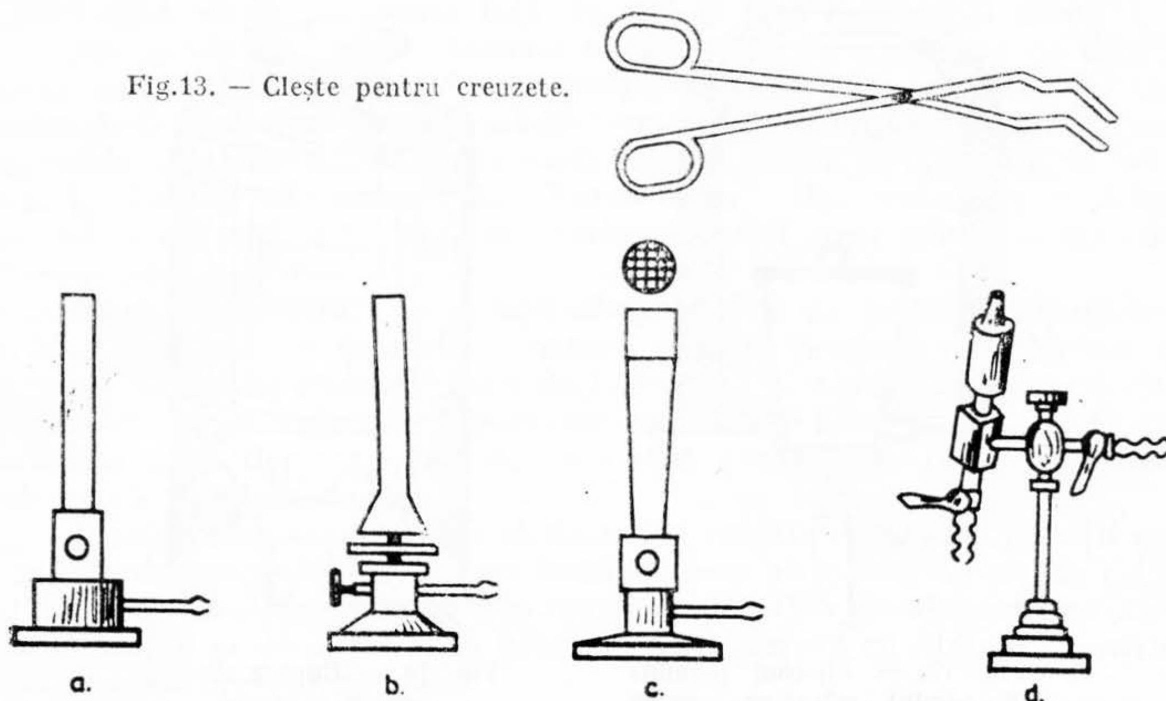


Fig.13. — Cleşte pentru creuzete.

Fig.14. — Becuri de gaz : *a.* bec Bunsen ; *b.* bec Teclu ; *c.* bec Méker ; *d.* suflător.

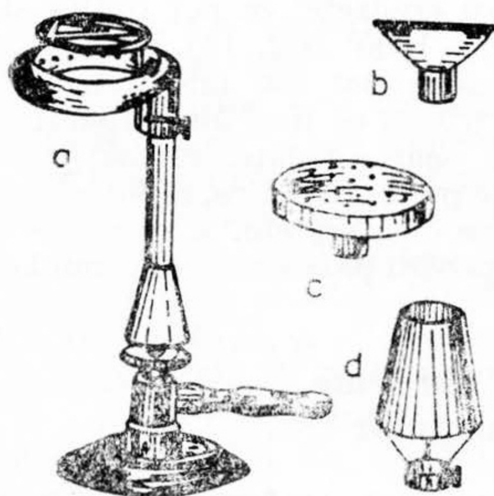


Fig. 15. — Dispozitive de ataşat becuri : *a.* inel ; *b.* fluture ; *c.* ciupercă (rozetă) ; *d.* cămin.

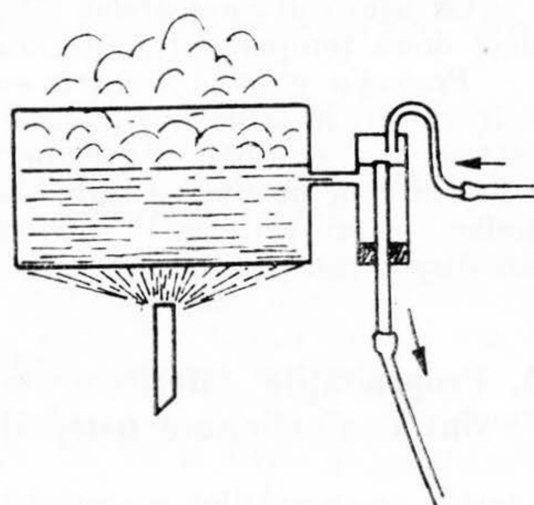


Fig. 16. — Baie de apă cu nivel constant.

Becuri de gaz model Bunsen sau Teclu de mărime potrivită ; bec Méker şi suflător (fig. 14a, b, c, d). Există şi dispozitive speciale, cu care se pot obţine flăcări mai mari sau mai mici, mai late sau în cruce, în formă de rozetă etc. (v. fig. 15).

Pentru evaporarea înceată a soluţiilor se întrebuinţează *băi de apă* sau *de vapori*. Cele mai practice sînt cele cu nivel constant de apă (fig.16).

Pentru ca la calcinarea precipitatelor să se poată obţine temperaturi

ridicate, se întrebuinţează *suflătorul cu aer* (fig. 14d). La un bec obişnuit, puternic, se mai poate adăuga şi un cămin (manşon) de pămînt refractar (9—10 cm înălţime, 6 cm diametrul inferior şi 3 cm diametrul superior înăuntru manşonului) ce înconjură creuzetul şi flacăra focului (fig. 17). În acest manşon se obţine aceeaşi temperatură ca şi la suflătorul cu aer. Căminul are inconvenientul că atmosfera din jurul creuzetului este puternic reducătoare.

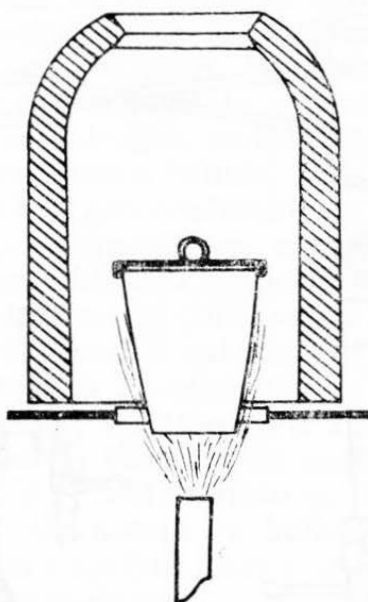


Fig. 17. — Manşon (cămin) de pămînt refractar, model Winkler.

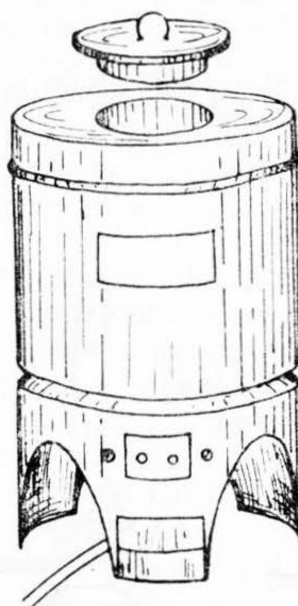


Fig. 18. — Cuptor electric pentru creuzete.

Cu ajutorul *cuptoarelor electrice* pentru creuzete, se pot obţine de obicei două temperaturi, aproximativ 850 şi 1000° (fig. 18).

Protecţia muncii. Pentru evitarea accidentelor sau micşorarea intensităţii lor, în laborator trebuie să existe o *nişă cu tiraj bun*, aparatele electrice să fie împămîntate, persoanele să poarte halate, să folosească mănuşi de cauciuc cînd se umblă cu substanţe puternic toxice, să folosească ochelari de protecţie la nevoie, să aibă cîrpe de şters etc. şi să respecte toate dispoziţiile privind protecţia muncii şi pentru paza contra incendiilor.

I.4. Proprietăţile diferitelor materiale din care sînt confecţionate ustensilele de laborator

Datorită proprietăţilor materialelor din care sînt confecţionate ustensilele de laborator, adică sticlă, porţelan, platină, cuarţ etc., ele pot provoca unele erori la efectuarea analizei sau materialul preţios se poate deteriora în timpul analizei. Cunoscînd proprietăţile acestor materiale se pot evita aceste consecinţe, dacă se lucrează în condiţiile prescrise.

Deşi în aparenţă *sticla* este indiferentă faţă de apă, în realitate ea este atacată şi în urma unei hidrolize a silicaţilor, trec în soluţie acid silicic şi hidroxizi alcalini. Mai puternic atacată de apă este sticla obişnuită formată din silicat de calciu şi de sodiu. Această dizolvare a sticlei în apă este mai accentuată cînd temperatura este mai ridicată şi mai ales cînd sticla, fiind nouă, este folosită pentru prima dată. De aceea, este

recomandabil ca, înainte de a fi folosită pentru determinări cantitative, să se fiarbă apă distilată în vasele de sticlă, mai mult timp. Acizii diluați atacă sticla mai puțin decît apa curată. Din contra, soluțiile de carbonați alcalini, de amoniac, dar mai ales de hidroxizi alcalini, chiar mai diluate, dizolvă sticla cu ușurință și mai ales la cald. Soluțiile celorlalte săruri prezintă o acțiune diferită asupra sticlei, acțiune ce variază după natura anionului sării respective.

Există sticlă rezistentă față de apă și față de diferiți reactivi, de exemplu „sticla de Jena". Această sticlă are și un coeficient de dilatare foarte mic, astfel încît este foarte rezistentă și la variații rapide de temperatură. O sticlă rezistentă la șocuri termice și la temperatură mai înaltă este sticla „Rasoterm-Jena". O sticlă asemănătoare se fabrică și la noi în țară, la Turda, sub numele de „Turda-term". Mai rezistente la diferiți reactivi, precum și la loviri, sînt vasele cu pereți groși fabricate din sticlă „Pyrex" sau „Duran".

Pentru precipitări cu soluții alcaline sînt de preferat *capsulele de porțelan smălțuite* în interior, deoarece smalțul porțelanului, format din feldspat, este mai rezistent față de hidroxizii alcalini, atît la rece cît și la cald. Pe lîngă aceasta, un porțelan de calitate bună poate rezista și la variațiile mari de temperatură, cum sînt creuzetele. Totuși, încălzirea trebuie să se facă treptat.

Platina este rezistentă față de mulți reactivi, suportă variații mari și rapide de temperatură (șocuri termice), are un punct de topire ridicat (1773°C) și o rezistență mecanică remarcabilă. Dar platina este un metal foarte scump și de aceea este necesar să se lucreze cu atenție, pentru a evita uzarea acestui material.

Creuzetele de platină sînt folosite mai ales pentru dezagregări prin topire cu carbonați alcalini și pirosulfat, precum și la evaporări cu acid fluorhidric ș.a. Trebuie să se observe însă ca substanțele să nu intre în reacție cu platina.

— Platina este atacată de halogenii liberi (apa regală), de aceea nu se vor folosi vasele de platină pentru substanțe care conțin și pot dezvolta clor sau brom, cum sînt, de exemplu, soluții clorhidrice împreună cu oxidanți ca : acid azotic, permanganat, acid cromic, săruri ferice etc.

— Amestecul fondant de carbonați alcalini atacă puțin platina, însă topiturile alcaline puternice cum sînt hidroxizii alcalini, carbonați alcalini cu Na_2O_2 și alți peroxizi, KNO_3, LiCl, $MgCl_2$ sau cianuri reacționează puternic cu platina, provocînd chiar găurirea creuzetelor.

— La temperaturi mai înalte, platina se aliază cu unele elemente metalice ca : Ag, Au, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Fe și altele și este atacată la suprafață.

— De aceea, în vase de platină nu trebuie încălzite sau calcinate metale, oxizi metalici ușor reductibili, fosfuri, sulfuri, arseniuri, care dau cu platina substanțe sfărîmicioase cum este $PtAs_2$ etc.

— Vasele de platină se încălzesc totdeauna în vîrful flăcării incolore (albăstruie), oxidante a becului de gaz și niciodată în flacăra luminoasă sau în conul interior al flăcării, care sînt puternic reducătoare, deoarece hidrocarburile nearse și CO dau cu platina o carbură care arde apoi în flacăra oxidantă lăsînd platina poroasă și sfărîmicioasă. Pentru același motiv să se evite calcinarea precipitatelor împreună cu hîrtia de filtru în creuzete de platină și în tot timpul calcinării creuzetului, să se urmărească

flacăra becului care se poate schimba, devenind reducătoare, în urma variației compoziției gazului combustibil sau defecțiunii becului de gaz.

— Cînd se calcinează creuzetele de platină, ele nu trebuie să fie în contact cu oțelul triunghiului; acesta trebuie să fie îmbrăcat cu un tub de porțelan, preferabil, cu un tub de cuarț. Cînd creuzetul de platină este fierbinte, el nu trebuie apucat decît cu cleștele cu vîrf de platină (papuc de platină) sau de nichel curat.

— Platina nu trebuie să fie încălzită peste temperatura de 1000°C. Deși platina are punctul de topire ridicat, totuși peste 900°C, ea se volatilizează cu circa 0,3 mg pentru fiecare oră de calcinare.

— Creuzetele de platină (sau capsulele) fierbinți nu trebuie răcite brusc, prin imersie directă în apă rece, deoarece pot surveni degradări prin șoc termic.

Vasele de cuarț sînt foarte stabile față de soluțiile acide, însă sînt atacate chiar la rece de soluțiile alcaline. La temperaturi mai ridicate, cuarțul este atacat de toți oxizii bazici, de acidul fosforic și acidul boric.

Topiturile cu Na_2O_2 se pot face în *creuzete de nichel*, ce se pot încălzi la temperaturi mai înalte decît se poate încălzi platina, deși punctul de topire a nichelului (1455°C) este mai jos decît cel al platinei; în schimb, nichelul nu este așa de volatil.

Foarte stabile față de soluțiile alcaline sau topituri cu NaOH sînt *vasele de aur și de argint*. Trebuie observat numai ca temperatura de încălzire să nu se apropie de punctul lor de topire, pentru aur 1060°C, iar pentru argint 960°C.

I.5. Curățirea vaselor

Înainte de a fi folosite pentru noi determinări cantitative, vasele trebuie să fie perfect curate. Curățirea se face prin spălare cu apă sau alți solvenți potriviți (acizi diluați sau concentrați, hidroxid de amoniu, cu alcool, acetonă etc.).

Sticla, porțelanul, cuarțul etc. se curăță ușor de urmele de grăsimi cu un amestec de acid sulfuric concentrat și bicromat de potasiu sau de sodiu, numit și *amestec cromic*. În timpul curățirii, vasul conținînd amestec cromic se rotește astfel ca amestecul să atingă toată suprafața interioară a vasului. Acest amestec acționează ca un agent oxidant și îndepărtează astfel grăsimea prinsă pe suprafața sticlei sau a porțelanului. Curățirea se face mai repede la cald, iar dacă vasul de curățit nu se poate încălzi (pipete, biurete etc.), atunci se lasă să stea cu soluția cromică la rece, mai multe ore sau peste noapte. Înainte de a folosi amestecul cromic, vasele se vor spăla cu apă de robinet și apoi cu apă distilată spre a îndepărta mai ales clorurile sau bromurile și alte eventuale combinații care sub acțiunea amestecului cromic ar dezvolta clor, brom etc. După ce vasele au fost spălate cu amestec cromic, se spală bine cu multă apă de robinet, apoi cu apă distilată și după ce s-a scurs și ultima picătură de apă, se lasă să se usuce cu gura în jos pe un stativ cu bețișoare din lemn sau cu gura în sus într-un loc cald sau în etuvă. În nici un caz paharele nu trebuie să fie șterse pe dinăuntru cu cîrpa, ci cel mult pe dinafară. Pentru a putea aprecia dacă un vas de sticlă este perfect curat, trebuie spălat pe dinafară cu aceeași grijă. Pe pereții interiori ai vasului curat,

mai ales pipete, biurete, baloane cotate, nu trebuie să rămînă picături de apă după ce s-au uscat în parte.

Uscarea cu alcool și eter nu este prea recomandabilă mai ales pentru vasele gradate, deoarece totdeauna aceste lichide lasă urme de grăsimi pe pereții vaselor care pe urmă nu mai sînt complet umeziți de soluții.

Amestecul cromic se prepară astfel : se dizolvă 25 g bicromat într-un flacon de sticlă conținînd 50 ml apă caldă ; se răcește repede flaconul cu apă de la robinet și nu se iau în considerare cristalele fine separate la răcire, ci se adaugă încet și sub agitare acid sulfuric tehnic concentrat, pînă la 500 ml. În loc de 25 g bicromat de sodiu se pot folosi 15 g CrO_3. Dacă amestecul cromic se diluează cu multă apă, se formează un precipitat roșu de CrO_3, care poate fi din nou dizolvat prin adăugare de acid sulfuric concentrat. Amestecul cromic folosit repetat își schimbă culoarea spre verde cînd nu mai este oxidant, datorită reducerii $Cr_2O_7^{2-}$ la Cr^{3+}.

Pentru același scop, în loc de amestec cromic se întrebuințează și o *soluție alcalină de $KMnO_4$* sau o *soluție de $KMnO_4$ acidulată cu acid sulfuric*. La spălare cu acest din urmă amestec, vasele de curățat nu trebuie să aibă urme de lichide organice (benzină, sulfură de carbon, alcool etc.) deoarece se pot produce explozii.

Pentru spălarea vaselor de sticlă sau de porțelan se mai pot întrebuința, fie numai *acizi tari concentrați*, fie *soluții alcoolice de hidroxizi alcalini*, *soluții apoase de săpun sau detergenți* etc., toate la rece sau la cald.

Baloanele și *flacoanele conice* se pot spăla și astfel : se introduc bucățele de hîrtie poroasă și nisip cu puțină apă (soluție de săpun, acid clorhidric etc.), se astupă și se scutură bine. Apoi, se aruncă conținutul și se spală cu apă. Procedînd astfel se folosește concomitent puterea de absorbție a celulozei și capacitatea de dizolvare a acizilor sau alcaliilor. Se mai utilizează și *curățirea cu aburi*, introducînd în vasul respectiv vapori de apă timp mai îndelungat. Pentru aceasta totul se montează așa cum se vede în fig. 19.

Curățirea *creuzetelor de porțelan* sau *de cuarț* se poate face prin fierbere cu acizi tari sau prin topire cu puțin pirosulfat de potasiu.

Creuzetele filtrante, ca și cele obișnuite, se curăță în funcție de natura precipitatului care se află în creuzet, după ce cea mai mare parte din acesta se îndepărtează cu o spatulă. Astfel halogenurile de argint se dizolvă în soluție de KCN sau se reduc la Ag metalic cu Zn și H_2SO_4 diluat și apoi se spală cu apă, iar Ag se dizolvă în acid azotic ; $Mg_2P_2O_7$ se fierbe cu HCl ; $BaSO_4$ cu acid sulfuric concentrat, fosfomolibdatul de amoniu cu amoniac ; sulfurile insolubile în acizi se tratează cu apă regală sau cu brom și CCl_4 etc. După aceea creuzetele se fierb cu apă distilată, iar cele filtrante se spală prin aspirație la trompă cu apă fierbinte, spălarea se face așezînd creuzetul filtrant ca în fig. 20.

Obiectele de *platină* se curăță mai întîi mecanic prin frecare cu apă și carbonat de bariu sau cu nisip fin de mare cu granulele rotunjite. După aceasta se încălzește cu HCl care nu conține HNO_3 sau cu HNO_3 care nu conține HCl, ca să nu dea apă regală, care dizolvă platina. Dacă aceasta nu este suficient, atunci reziduul se topește fie cu Na_2CO_3, fie cu $KHSO_4$ (care trece în $K_2S_2O_7$), cu borax sau cu amestec de borax și Na_2CO_3. Masa topită se aruncă în cea mai mare parte, iar ceea ce rămîne prins de pereți se dizolvă în apă caldă. Se spală bine cu apă, se șlefuiește cu nisip umed cu granule fine rotunjite, se spală din nou cu apă și se calcinează. Șlefuirea este necesară, deoarece cu cît suprafața platinei este mai lucioasă,

cu atît va fi mai puțin atacată de diferiții reactivi chimici și cu atît mai ușor se va îndepărta topitura din creuzet. Cînd creuzetul sau capsula de platină s-a deformat, pereții se pot îndrepta cu o lingură de corn sau cu un mîner rotund de lemn.

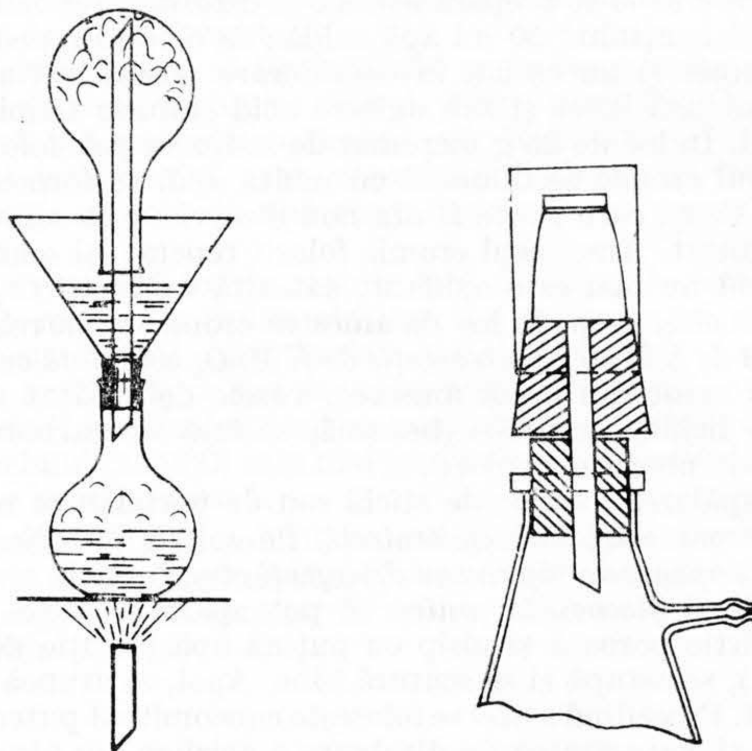


Fig. 19. — Spălarea vaselor cu vapori de apă.
Fig. 20. — Dispozitiv de spălare a creuzetelor filtrante.

I.6. Balanța analitică și regulile de cîntărire

Una dintre operațiile principale în practica analizei chimice este măsurarea masei ,ceea ce se efectuează cu balanța, care este cel mai important instrument pentru chimistul analist. Astăzi se cunosc diferite sisteme de balanțe, de forme și sensibilități diferite, care vor fi menționate mai departe.

I.6.1. Diferite tipuri de balanțe

Dacă se ia în considerare construcția lor, se deosebesc balanțe analitice periodice cu oscilații libere și balanțe analitice cu oscilații amortizate sau balanțe aperiodice.

Considerînd sensibilitatea drept criteriu de clasificare, atunci tipurile de balanțe analitice sînt :

a. *Macrobalanță*, obișnuită, cu încărcare maximă 200 g și sensibilitate 0,1 mg.

b. *Semimicrobalanță* cu încărcare maximă 100 g și sensibilitate 1.10^{-2} mg.

c. *Microbalanță*, cu încărcare maximă 20 g și sensibilitate 1.10^{-3}mg.

d. *Ultramicrobalanță*, cu sensibilitate 1.10^{-4} mg și încărcare maximă mult mai mică, de ordinul zecilor de mg.

Există azi și *nanogramebalanțe*, adică cu sensibilitate de 1.10^{-9} g sau 1.10^{-6} mg, cu sarcină limită de cel mult 20 mg.

O *balanță analitică* obișnuită are ca părți componente principale o pîrghie cu două brațe egale, un picior de susținere și două platane (talere). La partea superioară a piciorului este fixată orizontal o plăcuță de agat bine șlefuită, formînd un fel de platformă. Pe această platformă de pe piciorul balanței se sprijină pîrghia cu ajutorul unui cuțit, o prismă triunghiulară de agat fixată pe mijlocul părții inferioare a pîrghiei. La capetele pîrghiei, la distanțe egale de cuțitul central, se fixează, deasupra pîrghiei și cu muchia ascuțită în sus, alte două cuțite tot din agat și de aceeași formă de prismă triunghiulară.

Muchiile ascuțite ale cuțitelor, fixate paralel și perpendicular pe pîrghie, sînt situate în același plan orizontal.

Pe centrul pîrghiei, în față, este fixat și un ac vertical lung, cu ajutorul căruia, în timpul cîntăririi, se pot observa oscilațiile pîrghiei. Aceste devieri de la poziția de echilibru pot fi citite pe o scară gradată, fixată la partea inferioară a piciorului balanței. În centrul acestei scări se află diviziunea zero, care corespunde cu poziția orizontală a pîrghiei, marcînd starea de echilibru a balanței, iar de o parte și de alta sînt trasate cîte 12—15 diviziuni la distanțe egale.

Sensibilitatea unei balanțe analitice este cu atît mai mare cu cît pîrghia și talerele sînt mai ușoare.

Brațele pîrghiei să fie egale, iar, pentru ca balanța să fie stabilă, centrul său de greutate trebuie să fie mai jos dar cît mai aproape de punctul de sprijin.

Pentru a reduce uzura, atît a muchiilor prismelor cît și a suprafeței plăcuțelor de agat, balanța este prevăzută cu un dispozitiv de oprire (aretare). Prin manipularea acestuia, pîrghia balanței este ridicată, muchiile cuțitelor nu mai ating plăcuțele și balanța este adusă în poziție de repaus.

Balanțele aperiodice au în plus, la fiecare capăt al pîrghiei, cîte un dispozitiv special de amortizare a oscilațiilor în timp de 10—15 s. Fiecare dispozitiv de amortizare este format dintr-o cutie cilindrică fixată cu gura în sus, în interiorul căruia se poate mișca, ca un piston, o cutie cilindrică cu diametrul puțin mai mic, așezată cu deschiderea în jos. Aceste din urmă cutii cilindrice sînt atașate la capetele pîrghiei, oscilînd în sus și în jos, odată cu ea. Gradul de amortizare depinde de spațiul dintre cilindrul fix și cel mobil și de volumul de aer cuprins între aceștia (fig. 21).

Balanța montată pe o placă de marmoră sau alt material solid, este acoperită cu o cutie cu pereții de sticlă, avînd uși laterale prin care se pot manipula obiectul de cîntărit și greutățile respective.

Placa balanței se sprijină pe trei picioare, unul în spate fix și două în față sub formă de șurub, care permit prin înșurubare să se așeze balanța în poziție perfect orizontală.

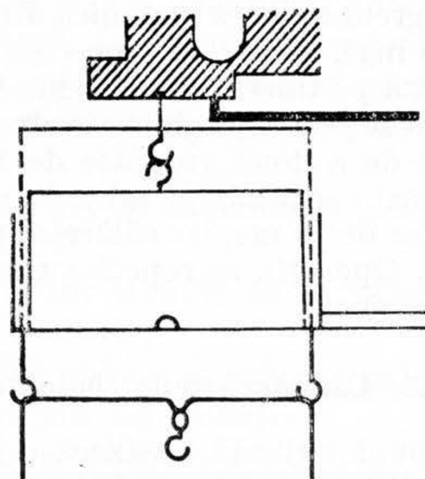


Fig.21. — Cilindri de amortizare a oscilațiilor balanței.

Astăzi se construiesc *balanțe analitice cu un singur platan*. *Semimicrobalanțele* și *microbalanțele* sînt construite în mod asemănător cu macrobalanțele, dar cu un grad de sensibilitate mărit. Balanțele sînt așezate pe o masă consolă, de preferință de marmoră, într-o cameră separată, rezervată numai pentru balanțe, în apropierea laboratorului. Pentru microbalanțe se cere o cameră termostatată, avînd în vedere exactitatea cîntăririlor.

I.6.2. Cutia cu greutăți

Pentru balanța analitică obișnuită se întrebuințează o cutie cu greutăți, mase etalonate, cu multiplii și submultiplii gramului.

Greutățile de un gram și multiplii gramului sînt confecționate de obicei dintr-un oțel inoxidabil ce conține 20% nichel și 25% crom, foarte rezistent la coroziune. Submultiplii gramului sînt confecționați din platină sau alt metal platinat, cromat sau nichelat. Greutățile întregi sînt : 100 ; 50 ; 20 ; 2 × 10 ; 5 ; 2 și 2 × 1 g sau în alt set. Pe lîngă acestea, într-o despărțitură specială, acoperită cu sticlă, se află submultiplii gramului : 0,5 ; 0,2 ; 2 × 0,1 ; 0,05 ; 0,02 ; 2 × 0,01 g și unul sau doi călăreți de sîrmă din același metal, ce cîntărește 0,01 g fiecare.

Cutia de lemn sau de material plastic în care se păstrează greutățile este căptușită cu material moale, mătase sau pluș. Pentru manevrarea greutăților, în cutie se găsește o pensetă cu vîrfurile de os sau de material plastic.

Călărețul se așază pe partea gradată a pîrghiei și se poate deplasa de-a lungul ei cu ajutorul unei tije cu cîrlig, care poate fi deplasată din afara cutiei balanței. Mijlocul pîrghiei fiind marcat cu zero, fiecare braț al pîrghiei balanței este divizat în 10 diviziuni mari notate cu numerele de la 1 la 10. O diviziune mare corespunde la 0,001 g, iar fiecare din aceste diviziuni este împărțită în cinci sau zece părți egale corespunzînd la 0,2 mg, respectiv la 0,1 mg. Prin urmare fiecare diviziune mare de pe un braț al pîrghiei corespunde la 0,01 g, iar călărețul are aceeași greutate.

Verificarea greutăților. Deși seriile de greutăți sînt totdeauna exacte, totuși este bine ca, după o întrebuințare mai îndelungată, ele să fie verificate. Verificarea se face, cînd este posibil, cu o altă serie de greutăți etalonate, păstrate numai pentru acest scop. Pentru verificare se începe cu greutatea cea mai mică din cutie. Dacă greutatea cavalerului este corectă (10 mg), atunci se procedează în modul următor : o greutate de 10 mg se așază pe talerul din stînga al balanței, iar călărețul se așază pe diviziunea 10 a brațului pîrghiei din dreapta și se observă devierea. La fel se verifică cea de a doua greutate de 10 mg. Dacă se verifică greutatea de 20 mg, aceasta se așază pe talerul din stînga, pe talerul din dreapta se pune greutatea de 10 mg, iar călărețul pe diviziunea 10 a pîrghiei și se notează deviația. Operația se repetă cu toate greutățile, cele mari fiind comparate cu cele mici.

I.6.3. Caracteristicile balanței

O bună balanță analitică este caracterizată prin *sensibilitatea*, *precizia* și *exactitatea* sa (vezi fizica).

Prin *sensibilitate* se înțelege devierea unghiulară a pîrghiei balanței cînd se adaugă pe unul dintre talere o greutate mică p. Cu cît greutatea

p este mai mică și cu cît înclinarea acului indicator este mai mare, cu atît balanța este mai sensibilă.

Din cauza frecărilor și a încovoierii pîrghiei, balanța analitică pierde din sensibilitatea sa odată cu creșterea încărcăturii, deoarece prin aceasta se coboară centrul de greutate, depărtîndu-se de punctul de reazim al pîrghiei balanței.

Făcîndu-se cîntăriri cu încărcări crescînde a balanței și notînd de fiecare dată deviațiile acului indicator ca număr de diviziuni/mg, se poate trasa o curbă a sensibilității balanței respective (fig. 22). După această diagramă se poate deduce sensibilitatea balanței la orice încărcătură, în limita sarcinii balanței.

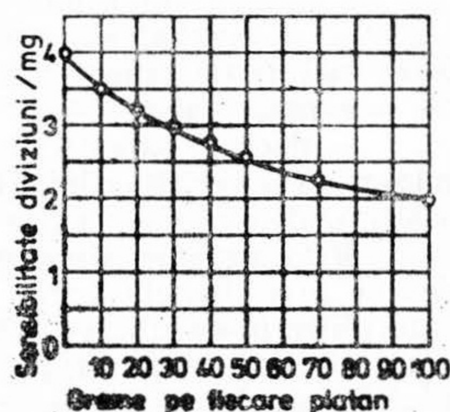


Fig. 22. — Curba sensibilității balanței.

Este recomandabil ca balanța să nu se încarce cu greutăți mai mari decît acelea care micșorează sensibilitatea cu 50% din valoarea ei inițială fără încărcare.

Precizia unei balanțe analitice este redată prin gradul de reproducere a greutății cînd se fac mai multe cîntăriri succesive ale unuia și aceluiași obiect. Prin cîntăriri succesive se poate obține un număr de valori, puțin deosebite între ele, dispersate în jurul unei valori medii. Precizia cîntăririlor este afectată de mărimea erorilor întîmplătoare.

Exactitatea unei balanțe analitice este dată de diferența dintre valorile cîntăririlor masei unui obiect și valoarea masei lui considerată ca adevărată. În acest caz, exactitatea balanței este legată de erorile sistematice.

I.6.4. Metode de cîntărire

Cîntărirea se invață foarte ușor, prin practică. Obișnuit, pentru balanțele cu oscilații libere există starea de echilibru atunci cînd acul balanței arată un număr egal de diviziuni, de o parte și de alta a punctului zero sau mediu, de pe scala în fața căreia oscilează acul. La balanțele cu amortizoare, cînd balanța este în echilibru, acul se oprește la punctul zero de pe gradația scalei, după 2—3 oscilații. În caz contrar, acul se oprește la dreapta sau la stînga punctului zero.

Înainte de a începe și după orice cîntărire, se controlează *punctul zero* al balanței, în modul următor:

— cînd balanța este oprită, acul indicator trebuie să se găsească în mijlocul scalei în fața căreia urmează să oscileze;

— se așază călărețul pe punctul zero al pîrghiei și se coboară balanța pe cuțite dîndu-i în același timp un ușor impuls de oscilație;

— oscilațiile nu trebuie să fie mai mari de 6—8 diviziuni de o parte și de alta a punctului mediu de pe scală. Cînd balanța este în echilibru, numărul de diviziuni este același de ambele părți ale punctului mediu, scăzînd treptat și în mod egal;

— primele două oscilații ale acului indicator nu se citesc din cauza zdruncinării din momentul liberării și a impulsului dat pentru oscilația balanței. Se va evita balansarea talerelor ;

— acul indicator și scala trebuie să se privească chiar în mijlocul scalei pentru a evita erorile de paralaxă ;

— balanța se consideră bine reglată atunci cînd valoarea punctului zero nu se abate mai mult de 1—2 diviziuni în plus sau în minus ;

— cînd se fac mai multe cîntăriri succesive, punctul zero se controlează înainte de prima și după ultima cîntărire, dacă încărcarea balanței nu este prea mare ;

— dacă la balanță lucrează aceeași persoană este suficient ca punctul zero să se verifice zilnic ; dar dacă lucrează mai multe persoane la aceeași balanță, fiecare va verifica punctul zero înainte de cîntărire.

Metoda cîntăririi directe. Pentru lucrările obișnuite de chimie analitică se folosește cîntărirea directă sau simplă. Pe talerul din stînga se pune obiectul de cîntărit, iar pe talerul din dreapta se pun greutățile pînă la echilibrarea balanței, începînd cu cele mai mari pînă la cele mai mici.

În cazul cînd trebuie să se facă mai multe cîntăriri succesive cu același obiect, de exemplu, o fiolă cu substanță din care se iau mai multe probe, iar pe talerul din dreapta se adaugă greutăți pînă la echilibru și se notează greutățile adăugate. Se transvazează substanța din fiolă, se așază fiola din nou pe același taler al balanței, se echilibrează și se notează din nou greutățile. Diferențele dintre cele două cifre reprezintă greutatea substanței transvazată din fiolă ; de exemplu :

prima cîntărire :	20 g = fiola cu substanță	+ 1,4562 g	0,2396 g, proba 1
a doua cîntărire :	20 g = " " "	+ 1,6958 g	
a treia cîntărire :	20 g = " " "	+ 1,9523 g	0,2565 g, proba 2

Pentru două probe se fac numai trei cîntăriri în loc de patru, deci se economisește timp.

Balanța cu amortizor și încărcare automată din exterior. La acest fel de balanțe, punerea și scoaterea greutăților subdiviziuni de gram, se face prin răsucirea unui tambur dublu, fixat în exteriorul cutiei balanței pe partea dreaptă. Greutățile de la 0,1—0,9 g sînt așezate pe cîrlige, iar prin manevrarea tamburului exterior sînt lăsate să cadă pe o tijă fixată pe pîrghia balanței ; în același fel sînt manevrate și greutățile de 0,01—0,09 g.

La balanțele cu proiecție optică, imaginea microscalei apare pe un ecran în față și în partea de jos a balanței. Odată cu mișcarea acului se deplasează pe ecran și imaginea scalei gradate. Datorită amortizoarelor, acul oscilează foarte puțin și se oprește odată cu imaginea scalei. Punctul zero al scalei coincide cu linia indicatoare de pe ecran, sau se reglează scala cu ajutorul unui șurub mic, așezat în fața balanței sub ecran, pentru a se ajunge la această coincidență.

Se pune obiectul de cîntărit pe talerul din stînga, iar pe cel din dreapta se așază greutățile etalonate de ordinul gramelor. Cu ajutorul tamburului de manevrat din exterior se lasă să cadă decigramele și centigramele. Miligramele și zecimile de miligram se citesc pe scala gradată proiectată pe ecran. Gradațiile din dreapta au semnul (+) și valorile respective se adaugă, cele din stînga cu semnul (—) se scad din greutățile etalonate de pe balanță.

I.6.5. Reguli de cîntărire

1. Balanța se menține în perfectă curățenie. Înainte de cîntărire, talerele balanței se curăță de praf și de alte impurități cu ajutorul unei periuțe moi, degresată. De 2—3 ori pe lună se curăță de praf toate părțile balanței. Această din urmă operație nu se face de începători. Cel care lucrează cu balanță, la cîntăriri, trebuie să aibă mîinile curate și uscate.

2. Cînd se cîntărește nu se lucrează decît prin ușile laterale ale cutiei balanței, pentru a nu introduce în interiorul cutiei vaporii respirației și a nu stingheri cîntărirea prin suflul respirației.

3. Cînd nu se lucrează cu balanța ea va sta „oprită", adică va fi ridicată de pe cuțitele de susținere pentru a nu se roade inutil prin frecare. Oprirea se face încet și cu atenție, cînd acul se află mai aproape de punctul zero.

4. Nici o adăugare sau luare de obiect sau de greutate, cît de mică (nici chiar călărețul), nu se va face fără ca mai întîi balanța să fie oprită.

5. Balanța nu se va încărca niciodată peste sarcina ei maximă indicată undeva pe pîrghie.

6. Trebuie să se evite oscilația talerelor balanței, observînd ca obiectele mai grele (creuzete, fiole, greutăți) să fie puse pe cît este posibil pe mijlocul talerelor. Dacă la deschiderea balanței talerele oscilează, atunci se oprește balanța cît mai încet posibil, apoi se deschide din nou, repetînd operația pînă ce talerele nu mai oscilează.

7. Nu se introduc pe talere și nici în cutia balanței obiecte calde sau prea reci. Se cere ca obiectele de cîntărit să aibă temperatura camerei unde se află balanța, care trebuie să corespundă temperaturii de reglare a balanței. Pe obiectele prea reci se condensează vaporii de apă, obiectele calde creează curenți de aer cald, toate aducînd erori la cîntărire.

8. Pe talerul balanței greutățile se așază succesiv, în ordinea descrescîndă, pînă la centigram. Apoi se închide cutia balanței și se deplasează călărețul pe același braț al pîrghiei, deasupra talerului pe care s-au pus greutățile, pînă la echilibrare. Greutățile se apucă numai cu penseta.

9. Cînd se recîntărește un corp, se folosesc aceleași greutăți care au fost utilizate la cîntărirea anterioară. Pentru aceasta, greutățile de aceeași valoare se deosebesc printr-un semn (o liniuță sau o steluță etc.). De asemenea, toate determinările succesive pentru unul și același material de analizat se fac, totdeauna, cu aceeași balanță, folosind aceeași cutie de greutăți.

10. Cîntăririle succesive ale unuia și aceluiași obiect se fac totdeauna în aceleași condiții exterioare, în special la aceeași temperatură. Se va evita orice variație de temperatură în apropierea balanței, variații de temperatură ce pot proveni de la razele solare, de la corpuri încălzite, lămpi, chiar de la mîinile celui care face cîntărirea etc. De aceea creuzetele calcinate, după ce s-au răcit puțin în aer, se introduc în exsicator, unde se lasă să se răcească pînă la temperatura ambiantă a balanței. Creuzetele de porțelan, calcinate se lasă să stea în exsicator 20—30 minute, cele de platină mai puțin.

Deoarece exsicatoarele conțin substanțe deshidratante ($CaCl_2$, P_2O_5, H_2SO_4 concentrat), fiolele de cîntărire sau alte obiecte păstrate în exsicator, înainte de a fi cîntărite, se lasă să stea cîteva minute pe talerul balanței, pentru ca suprafața lor să se echilibreze cu umezeala aerului.

Greutățile se păstrează alături de balanță pentru ca să aibă aceeași temperatură, dar ele trebuie să fie păstrate în cutia lor care nu se deschide decît atunci cînd se lucrează cu ele.

11. Rezultatul cîntăririi se notează imediat în caietul de laborator. După terminarea cîntăririi, greutățile se pun iarăși în cutia lor. Nu se lasă greutățile pe talerul balanței și nu se admite nici o abatere de la păstrarea lor în perfectă curățenie. Se controlează încă odată dacă balanța este oprită, călărețul este ridicat și ușițele balanței sînt închise. Numai după acest control se poate ieși din camera de balanțe.

12. Substanțele se vor cîntări totdeauna în fiole închise cu dop șlefuit. Dacă se cîntăresc substanțe în nacele, ele vor fi introduse cu totul în fiole speciale de cîntărire. Și creuzetele se vor cîntări acoperite cu capac.

Aceste precauții se iau în special pentru substanțele care pot să piardă apă sau substanțe care se volatilizează (amoniac, piridină etc.) sau pentru substanțe care pot absorbi apă sau alte gaze din atmosferă, cum este CaO care poate fixa foarte ușor CO_2.

Pe sticla de ceas nu se vor cîntări decît substanțe perfect stabile, care nu sînt higroscopice și n-au tendința de a absorbi unele gaze. Așa sînt metalele, aliajele sau minereurile uscate în aer și care nu sînt pulverizate, deoarece pulberile fine nu mai sînt indiferente față de umiditatea și oxigenul atmosferic, putîndu-se oxida.

Pentru substanțele ușor solubile se pot cîntări mai întîi fiola goală și apoi fiola cu substanță. După cîntărire, substanța se dizolvă deasupra unei pîlnii, spălîndu-se bine fiola, mai ales cînd se introduce substanța într-un balon cotat.

13. Substanța nu se introduce în fiolă sau pe sticla de ceas cînd aceasta se află pe talerul balanței. Nu trebuie să se apuce fiola sau creuzetul de cîntărit (nici sticla de ceas) cu mîna liberă. Pentru manipularea fiolei se folosește fie o bandă de hîrtie îndoită de 2—3 ori în lungul ei, fie o pensetă cu vîrfurile îmbrăcate în plută, iar creuzetul se prinde cu cleștele de creuzet. Dopul fiolei se ridică tot cu ajutorul unei pensete și se pune de o parte pe hîrtie curată pînă ce substanța din fiolă se transvazează prin scuturare ușoară, apoi se pune dopul la loc și se cîntărește din nou.

14. Hîrtia obișnuită, hîrtia de filtru, pluta sau chiar vasele murdărite de amprentele digitale, nu prezintă o greutate constantă și ele nu pot fi cîntărite cu balanța analitică.

Obiectele sau aparatele de sticlă ce trebuie să fie cîntărite (tuburi în formă de U, aparate de absorbție cu KOH sau cu var sodat etc.) se vor șterge cu o cîrpă curată, *fără scame*, și se vor lăsa să stea lîngă balanță 20—30 minute înainte de cîntărire. Nu se șterg obiectele cu piele de căprioară sau cu mătase, deoarece se electrizează la suprafață și se produc erori la cîntărire.

15. Pentru lucrări de precizie, se introduce corecția de cîntărire în vid. Pentru practica curentă de chimie analitică, această corecție nu se obișnuiește, ea fiind necesară mai ales în lucrările pentru determinarea maselor atomice.

I.7. Reactivii chimici

În general reacțiile și principiile metodelor folosite în analizele cantitative sînt aceleași ca și în analiza calitativă. Pentru acest motiv, cei mai mulți reactivi nu diferă de cei folosiți în analiza calitativă decît prin puritatea lor mai mare.

Pentru analizele cantitative, sărurile ce se folosesc ca reactivi se păstrează mai ales în stare solidă. În soluție sînt păstrați numai acei reactivi care sînt întrebuințați mai des aproape pentru toate operațiile de analiză cantitativă, mai ales gravimetrică. Astfel sînt :

Acizii concentrați : HCl (37%, d = 1,19) ; HNO_3 (65%, d = 1,40) ; H_2SO_4 (98%, d = 1,84) ; CH_3COOH (98—100%). Acizii diluați în soluții 2 n. Amoniac concentrat (25%, d = 0,91). Soluții 2 n de NH_3, $NaOH$, Na_2CO_3, NH_4Cl. Soluții 1 n de CH_3COONa, Na_2HPO_4, $BaCl_2$. Soluții 0,5 n de $(NH_4)_2C_2O_4$. Soluție 0,1 n de $AgNO_3$.

Se recomandă ca soluțiile de substanțe alcaline sau cele care hidrolizează, cum sînt : NH_4OH, $NaOH$, Na_2CO_3, Na_2HPO_4 să se prepare în momentul întrebuințării, deoarece ele atacă sticla și după un timp mai îndelungat sînt neutilizabile din cauza silicaților din sticlă care trec în soluție, ceea ce se întîmplă dealtfel chiar și în cazul sărurilor care nu hidrolizează. De aceea este recomandabil ca soluțiile alcaline să se păstreze în flacoane căptușite cu parafină sau în flacoane de polietilenă.

Substanțele care servesc ca reactivi, chiar acele notate „pentru analiză", ce se găsesc în comerț, sînt adesea impurificate cu corpuri străine, ca resturi de hîrtie, lemn, parafină, praf sau alte impurități, care depind de materia primă din care sînt obținute și de modul de preparare, de păstrare și ambalare a substanțelor. Pentru acest motiv, soluțiile reactivilor trebuie filtrate, înainte de întrebuințare, prin hîrtie de filtru cantitativă, deoarece hîrtia de filtru calitativă conține adesea calciu.

Pentru a obține o *soluție de amoniac fără conținut de carbonat*, datorită CO_2 din aer, se pregătește o soluție proaspătă de amoniac, în apă fiartă și răcită, luînd amoniac gazos direct din butelia în care se află amoniac lichefiat, trecîndu-l mai întîi printr-un „turn de uscare" cu var sodat ($NaOH + CaO$).

Acizii, de exemplu, HCl și HNO_3, nu trebuie să conțină metale ca Fe, Al ; H_2SO_4 nu trebuie să conțină Pb ; acidul clorhidric să nu conțină clor. Se poate *obține HCl curat* prin distilarea acidului clorhidric concentrat și prinderea gazului în apă distilată rece.

Acizii se încearcă pentru conținutul de reziduuri nevolatile, evaporîndu-se 10 ml acid pînă la sec în capsulă sau creuzet de platină. Reziduul se usucă sau calcinează și se cîntărește.

Carbonatul de sodiu, folosit pentru dezagregarea mineralelor și a rocilor de silicați, *se poate obține pur* din bicarbonat de sodiu cristalizat, care se calcinează la o temperatură de 270—300°C. Cantități mici de Na_2CO_3 pur, utilizat în microanaliză, se pot obține *prin calcinare* într-un creuzet de platină a *oxalatului de sodiu* recristalizat, pînă la greutate constantă, în cuptor la temperatura de circa 700°C.

Oxalatul de amoniu nu trebuie să conțină impurități de calciu sau de metale alcaline. Carbonatul de calciu folosit pentru determinarea elementelor alcaline din minereuri nu trebuie să conțină aceste elemente.

Carbonatul de sodiu conține uneori sulfat. Sulfatul de magneziu conține uneori calciu, ceea ce deranjează dozarea fosfaților. *Sulful* poate să conțină carbonat de calciu, de aceea trebuie recristalizat din CS_2.

Perhidrolul, cu 30% H_2O_2, conține uneori H_2SO_4 sau H_3PO_4 (chiar și urme de HF sau acetanilidă) adăugați pentru stabilizare. Trebuie să se țină seamă de aceasta atunci cînd se întrebuințează H_2O_2 pentru oxidarea sulfului. În comerț se găsește și perhidrol pur în sticle parafinate în interior. Bromul folosit pentru oxidări conține și el uneori H_2SO_4.

Acidul fluorhidric trebuie să fie dublu distilat în aparat de platină. La prima distilare se adaugă o mică cantitate de $KMnO_4$. Acidul HF purificat se păstrează numai în vase de polietilenă sau de parafină.

Apa distilată. Pentru prepararea soluțiilor de reactivi, ca și în toate cazurile în analiza cantitativă, se întrebuințează numai apă distilată și rareori alcoolul sau alți dizolvanți organici. Apa distilată trebuie să îndeplinească și ea anumite condiții, de exemplu, să nu lase reziduu atunci cînd este evaporată pînă la uscare; să aibă un pH cuprins între 5,2—6,6, adică să rămînă violetă față de indicatorul purpură de bromcresol, deci să nu conțină CO_2; să nu dea nici cea mai mică opalescență cu $AgNO_3$, $BaCl_2$, NH_4OH, H_2S, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2C_2O_4$; să nu coloreze în albastru soluția sulfurică de difenilamină; să nu se coloreze în galben cu reactivul Nessler; să nu conțină substanțe organice, deci să nu decoloreze soluția acidă de $KMnO_4$ la fierbere (o picătură dintr-o soluție 0,01 n $KMnO_4$ la 100 ml apă distilată).

Aparatele pentru obținerea apei distilate pure sînt de diferite tipuri. De obicei, apa distilată se redistilă în vase de cupru cositorite, după ce i s-au adăugat cîteva picături de $MKnO_4$ și hidroxid alcalin, iar vaporii se condensează într-un refrigerent de staniu sau de cuarț.

Apa cea mai pură conține totdeauna gaze dizolvate, cum sînt bioxidul de carbon sau oxigenul din aer, care pot influența precizia separării și determinării unor elemente. Prin fierbere ele se pot îndepărta.

În analiza cantitativă și în special în analiza gravimetrică, în afară de reactivii obișnuiți — acid acetic, acid oxalic, acid tartric etc., se folosesc cu deosebit succes o altă serie de reactivi organici, care dau cu ionii anorganici precipitate caracteristice. Astfel sînt: α-nitrozo-β-naftol, dimetilglioxima, piridina, etilendiamina, oxichinolina, cupferona, mercaptobenztiazolul și mulți alții.

Reactivii organici posedă grupe funcționale care reacționează cu ionii anorganici dînd, în majoritatea cazurilor, combinații complexe. Pentru ca o substanță organică să poată fi folosită ca reactiv în analiza gravimetrică, trebuie să îndeplinească anumite condiții, de exemplu: să formeze cu ionii anorganici precipitate ușor filtrabile, să fie cît mai specifică, să fie stabilă, să fie ușor solubilă și să fie accesibilă.

Solvenții organici, alcoolii etilic și metilic, acetona, cloroformul, tetraclorura de carbon și alți solvenți se purifică prin distilare și se controlează pentru conținutul de reziduu nevolatil. Alți reactivi organici pot fi impurificați cu diferite substanțe anorganice. De exemplu, cupferona conține adesea cantități considerabile de fier; oxichinolina poate conține magneziu și calciu etc.

Deși în comerț se găsesc substanțe chimice pure, în general trebuie să se controleze puritatea lor și normele de control ale acestor substanțe sînt standardizate.

În general, pentru verificarea purității reactivilor se execută *probe-martor*, în paralel cu determinarea însăși. Pentru aceasta se efectuează toate operațiile cu aceiași reactivi într-o probă care nu conține substanța de analizat. Dacă în proba martor rămîne în final o anumită cantitate din componentul căutat în materialul de analizat, atunci se face corecția corespunzătoare la rezultatul analizei.

I.8. Planul desfășurării analizei chimice

Problemele ce se pun chimistului analist derivă din cercetările efectuate în toate domeniile chimiei, din cerințele diferitelor activități tehnologice, uzinale, de cunoaștere a materiilor prime etc.

La stabilirea problemei se au în vedere :

1. *Scopul analizei* : analiză calitativă sau cantitativă ; analiză unică sau analiză în serie ; expertiză chimică, caz de litigiu ; stabilirea exactă a compoziției unui material complex ; verificarea unei metode cunoscute sau stabilirea unei noi metode de analiză cu caracteristici superioare (rapiditate, precizie etc.) ; precizia și timpul pretins.

2. *Felul probei* : produs gazos, lichid sau solid, sintetic sau natural.

3. *Proveniența probei* : material obținut pe cale sintetică, substanță nouă sau deja cunoscută ; produs obținut în urma unui proces tehnologic (fază intermediară sau produs finit) ; produs natural (apă, minereu, roci etc.).

4. *Caracterizarea probei* : produs unitar sau amestec : modul de colectare a probei, cantitate și descrierea ei ; compoziția calitativă dacă se cunoaște, componenții principali (5...100%), componenții secundari (0,01...5%), urme (<0,01%).

5. *Informații suplimentare* : constante fizice (punct de topire, punct de fierbere, duritate etc.) ; dacă au existat probleme asemănătoare puse anterior sau, eventual, indicare de literatură.

Planul de desfășurare a analizei

1. *Documentare* (cărți de chimie analitică și de chimie fizică, monografii...) ;

2. *Cazuri asemănătoare existente* (culegeri de prescripțiuni, referate, literatura de specialitate, standarde (STAS).

3. *Alegerea metodelor* de determinare posibile și a *metodelor de separare*, dacă sînt necesare. Se consideră selectivitatea metodelor, simplificările posibile, timpul necesar.

4. *Prepararea probelor*, alegerea dizolvanților sau a metodelor de dezagregare.

5. *Executarea analizelor* propriu-zise.

6. *Aprecierea datelor* experimentale în comparație cu cererile beneficiarului : considerarea statistică a abaterilor întîmplătoare și sistematice, dificultățile întîmpinate, timpul necesar.

7. Întocmirea *buletinului de analiză*.

Rezultatele analitice vor fi comunicate numai în formă scrisă prin „buletin de analiză" și predat persoanei sau instituției care a făcut comanda sau altcuiva după indicațiile primite.

I.9. Pregătirea substanțelor pentru analiză

La fiecare analiză, tehnica de lucru, exactitatea și reproductibilitatea rezultatelor sînt determinate de cantitatea de substanță disponibilă, de modul cum a fost pregătită, de colectarea și stabilirea probei medii în cazul unui material neomogen (minereuri, cărbuni etc.).

Pregătirea substanțelor pentru analiză depinde de natura lor și de scopul urmărit. Pentru *o analiză științifică* este necesar ca substanța să fie cît se poate mai curată, mai unitară. De aceea, mai întîi este necesară purificarea ei. Pentru substanțele solubile în apă sau în solvenți organici obișnuiți (alcool etilic sau metilic, benzină, acetonă etc.) purificarea se face relativ ușor prin cristalizări repetate. Purificarea substanțelor sublimabile se realizează ușor la presiunea atmosferică sau în vid, iar a substanțelor lichide prin distilare.

La cristalizări se va căuta să se obțină cristale mici cu aspect de pulbere, deoarece acestea sînt mai curate decît cristalele mari rezultate prin cristalizare lentă. Cristalele mari rețin adesea impurități din soluția mamă sau chiar numai solvent. Substanța cristalizată se filtrează la vid pe hîrtie de filtru întărită (fără scame), pe pîlnie de porțelan Büchner sau direct pe o pîlnie de sticlă cu fund poros (frită) și se aspiră la trompă. Se controlează puritatea substanței prin reacții calitative specifice impurităților posibile și se recristalizează de cîte ori este nevoie. Substanța cristalină umedă se presează între hîrtii de filtru fără scame, apoi se întinde în strat subțire pe o hîrtie de filtru uscată și se acoperă cu o altă hîrtie de filtru, la o distanță potrivită cu ajutorul unei rame de lemn (sau un dispozitiv asemănător ce poate fi improvizat) pentru ca substanța să se usuce în aer și totuși să nu se impurifice cu praful din aer. Uscarea se face în timp de mai multe ore sau 1—2 zile la temperatura obișnuită.

Înainte de începerea analizei, se controlează, prin cîntărire, dacă greutatea substanței rămîne constantă. Cîntărirea se face la intervale de cîteva ore. Numai după aceasta se iau probe pentru analiză.

Substanțele care conțin apă de cristalizare nu se pot usca în prezența substanțelor deshidratante. Substanțele anhidre care sînt însă higroscopice sau cele recristalizate din solvenți organici se usucă în exsicator pe $CaCl_2$, P_2O_5 sau H_2SO_4 concentrat. În exsicator se poate face și vid, dacă substanța nu are componenți ușor volatili (amoniac, piridină etc.). Uscarea se face în vid numai într-un exsicator gol, în cazul cînd substanțele deshidratante ar putea să acționeze asupra unor componenți volatili ai substanței. De exemplu, unele substanțe complexe cu piridină pot fi descompuse de $CaCl_2$ anhidră, care reține piridina. Pentru acest fel de substanțe uscarea se poate face și în prezența deshidratanților, însă într-o atmosferă de componenți volatili (amoniac, piridină etc.).

Mineralele trebuie să fie izolate mecanic din masa în care sînt prinse în steril. Pentru aceasta se așază proba pe o placă de oțel curată și se lovește ușor cu un ciocan. Dintre sfărîmături se alege, cu ajutorul unei lupe și al unei pensete, mineralul care se analizează și care se deosebește prin caracteristicile lui naturale exterioare (formă cristalină, culoare etc.). Mineralul sortat se pulverizează, se omogenizează și apoi se supune analizei.

I.9.1. Colectarea și pregătirea probei medii pentru analiză

În *analizele tehnice*, la care trebuie să se determine unul sau toți componenții unei materii prime naturale, ai unui produs intermediar obținut în procesul de fabricație, ai unui produs comercial, ai unui obiect oarecare, ai unui aliment etc., nu se face o purificare a materialului, ci el se analizează așa cum se prezintă. În acest caz însă, adesea se cere a se face analiza pe o *probă medie*. Pentru ca această probă medie să fie cît mai omogenă, ea se alege într-un anumit fel, după natura produsului de analizat. Prin probă medie se înțelege o cantitate mică de material (minereu, aliaj, cărbuni etc.) a cărei compoziție chimică este cît mai apropiată de compoziția mijlocie a întregii cantități, care poate fi uneori de cîteva sute de kg sau chiar tone. Analiza probei medii trebuie să dea date care reprezintă compoziția mijlocie reală a întregii cantități de material. Dacă proba medie este greșit luată, rezultatele analizei făcute pe ea pot cauza beneficiarului pierderi materiale însemnate, nerecuperabile. De aici se vede importanța deosebită pe care o are modul de luare a probei medii.

Metodele de colectare a probelor sînt diferite și alegerea unei metode sau a alteia depinde de natura materialului (solid, lichid, gaz) aflat în loturi staționare sau loturi în mișcare.

Materialele solide neomogene ca mărime a granulelor (bulgări mari alături de bulgări de mărime medie sau mici) prezintă cele mai mari dificultăți la luarea probei. În aceste cazuri, pentru a îndepărta îndoielile asupra rezultatelor analitice, se analizează un număr cît mai mare de probe luate din diferite locuri ale lotului, de la suprafață și din adîncimea stratului de material.

Colectarea probelor din materiale solide în mișcare se poate face corect dacă compoziția materialului de-a lungul curentului pe banda transportoare este omogenă și dacă dimensiunile granulelor sînt mici.

Pentru colectarea probei de la suprafață se poate folosi o lopată sau un vas tronconic etc. Luarea probelor de la diferite adîncimi dintr-un vrac (container etc.) de material mărunt se face cu ajutorul unei sonde speciale. *Sonda* este formată din două tuburi concentrice, dar fiecare cu o deschidere de-a lungul tubului. Un capăt al tubului este ascuțit și închis, iar la celălalt capăt este prevăzută cu un mîner solidar cu tubul interior. Sonda cu deschiderile tuburilor în aceeași poziție (fig. 23) se înfige în material la adîncimea dorită, se răsucește mînerul, respectiv tubul interior, care se umple astfel cu material și se scoate din vrac.

Pentru fiecare tip de material se dau instrucțiuni corespunzătoare pentru luarea probei, descrise în manualele care se ocupă cu tehnica de colectare și tehnicile speciale pentru analiză.

În cele ce urmează vom descrie succint procedeul de colectare a unei probe medii dintr-un material neomogen aflat în lot staționar.

Dintr-un depozit de minereu, de exemplu dintr-un container, dintr-un vagon sau din mai multe, dintr-un vrac sau dintr-o haldă etc. se ia mai întîi din diferite locuri *o probă medie primară* sau inițială, care poate fi de 300—400 kg sau numai de 30—40 kg, după cantitatea inițială din care se ia proba. Această probă medie primară se sfărîmă și se amestecă, împărțindu-se repetat în probe din ce în ce mai mici pînă se ajunge la *proba medie finală* pentru laborator. În principiu se procedează astfel:

Materialul eterogen solid se sfărîmă din ce în ce mai mărunt. Sfărîmăturile se întind într-un strat nu prea gros în formă de cerc sau pătrat. Acest strat se taie în cruciş prin două diagonale sau diametre perpendiculare. Se ia materialul din două sectoare opuse la vîrf, se amestecă, se pulverizează şi se întinde din nou un strat de aceeaşi formă, procedîndu-se ca mai sus, această operaţie se repetă de 5—6 ori pînă se obţine o mostră, fin pulverizată, de circa 10 g sau mai puţin (fig. 24 şi tabela 2).

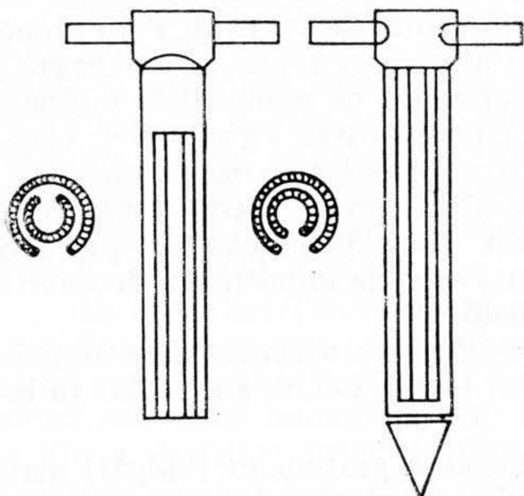
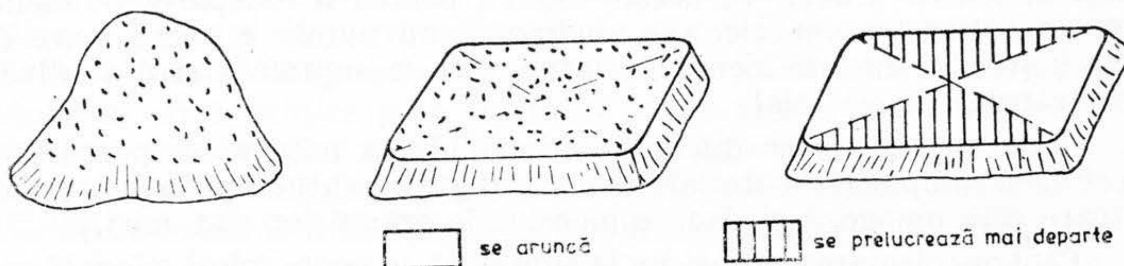


Fig. 23. — Sonda de luat probe.

Fig. 24. — Modul de luare a probei medii.



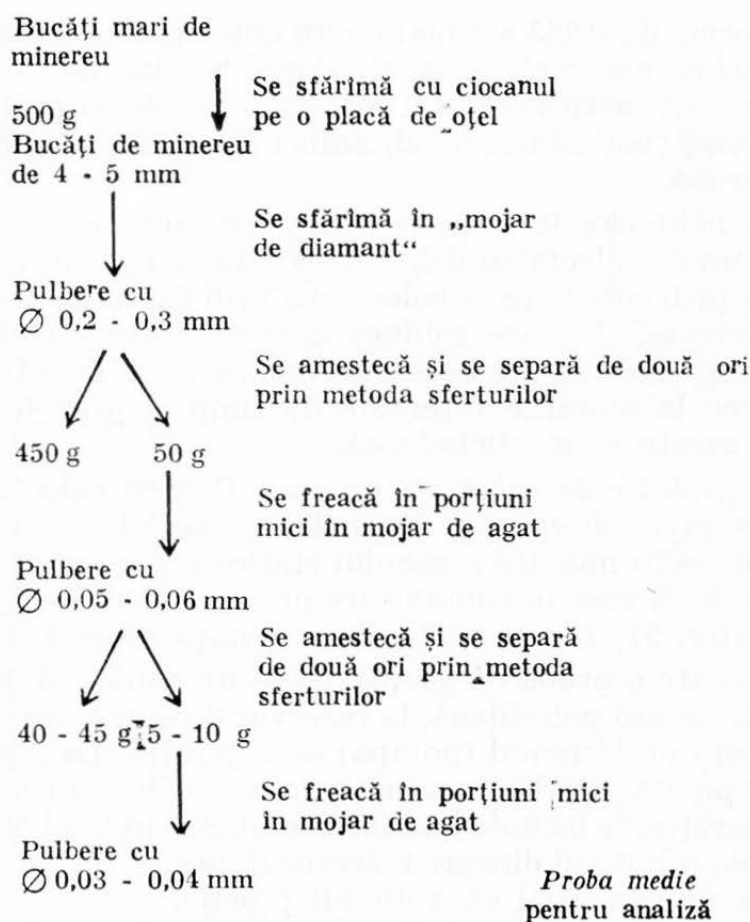
Mărunţirea se face mai întîi prin lovirea materialului cu un ciocan, deasupra unei suprafeţe destul de mari, de oţel sau de hîrtie groasă, pentru a se putea aduna toate sfărîmăturile. Pentru această sfărîmare se poate folosi un concasor mic reglabil. Există concasoare industriale mari, dar există şi concasoare mici de laborator. Materialul mărunţit astfel se sfărîmă mai departe în mojare mari de oţel, apoi substanţele mai puţin dure, în mojar de porţelan sau mori mici cu bile, iar cele dure (de exemplu unii silicaţi) în mojare mici de oţel special, numite „mojare de diamant". Pentru produse nu prea dure se folosesc şi mojare de agat, în care pulberea se freacă, nu se pisează, ca să se evite stricarea mojarului şi a pistilului. În timpul pulverizării, produsele se impurifică adesea cu materialul din care este confecţionat mojarul (de exemplu, cu oţel, care însă poate fi îndepărtat cu un magnet). De aceea, în mojarele de agat nu se pot freca materiale mai dure decît agatul, care în medie are duritatea 7. Orice fel de mojar s-ar utiliza, pulverizarea se face cu atît mai uşor cu cît se iau cantităţi mai mici. Cantităţile de pulbere obţinute iniţial se amestecă şi apoi se freacă din nou, luînd tot cantităţi mici.

Pulberea preparată pentru analiză trebuie să fie fină şi omogenă, pentru a putea fi uşor atacată de dizolvanţi şi reactivi. Fineţea se poate aprecia prin pipăitul pulberii între vîrfurile degetelor, cînd se simte dacă au rămas particule mai mari.

Omogenizarea se poate face și cu ajutorul sitelor metalice sau de mătase. În laboratoare există seturi de site speciale pentru acest scop. Dimensiunile și numărul ochilor pe centimetrul pătrat sînt alese după scopul urmărit. Și în acest caz, trebuie evitată impurificarea produsului de analizat cu materialul sitelor. De aceea, pulberea nu se freacă pe țesătura sitei, ci sita se scutură printr-o ciocănire ușoară. Pulberea mai mare care rămîne pe sită se mărunțește mai departe și se cerne din nou. Dacă

Tabela 2

Schema realizării unei probe medii



rămîne un rest care nu se mai poate pulveriza, ceea ce se întîmplă cînd produsul inițial este prea eterogen, atunci se poate face separat analiza pulberii fine și pulberii grosiere. Totuși pulberea nu trebuie să fie prea fină cînd nu este necesar, deoarece unele substanțe pot adsorbi umezeala sau se pot oxida cu oxigenul din aer (de exemplu, pirita).

Probele fin pulverizate se usucă la aer și se supun direct analizei. Probele uscate în etuvă sau în alt mod se păstrează foarte greu fără să-și modifice greutatea prin adsorbția umezelii. O substanță pulverizată și uscată la aer se păstrează ușor și multă vreme neschimbată, în borcănașe cu dop șlefuit. Cînd se cere ca rezultatele analizei să fie raportate la substanța uscată, atunci se ține seama de cantitatea de umezeală, determinată pe o probă separată.

Metalele și aliajele se fărîmițează, după proprietățile lor, prin pulverizare ca mai sus, prin pilire, prin sfredelire, prin tăiere sau strunjire.

Sfredelirea unei bare metalice trebuie făcută în toată masa ei și în diferite locuri, pentru a avea o probă medie, deoarece la metalele brute, de exemplu, impuritățile se adună mai ales în mijlocul barei.

Piliturile și așchiile de la sfredelire și strunjire sînt adesea murdare de uleiuri și săpun. De aceea, înainte de a fi supuse analizei, ele se spală succesiv cu apă, cu alcool, cu eter și apoi se usucă.

Colectarea probelor din materiale lichide. În cazul lichidelor omogene staționare, colectarea se face cu un vas simplu (de tablă, sticlă, polietilenă) cu capac sau cu dop. Lichidele amestecate și depozitate într-un rezervor, lăsate în repaus, se stratifică după densitățile respective. În acest caz probele se colectează din mai multe puncte ale suprafeței lichide și de la diferite adîncimi procedîndu-se astfel :

Vasul în formă de sticlă astupat cu un dop legat cu sfoară, se afundă în lichid la adîncime necesară, se scoate dopul trăgînd de sfoară și se lasă să se umple, apoi se scoate vasul din rezervor. Vasele cu probele colectate astfel se etichetează, notîndu-se locul, adîncimea și temperatura lichidului cînd s-a luat proba.

Colectarea lichidelor în mișcare (rîuri, conducte, canale etc.) se face în mod asemănător cu colectarea lichidelor aflate în repaus. Probele pentru lichidele ce curg prin conducte se colectează prin robinete montate special de-a lungul conductei. Fiecare robinet este prevăzut cu cîteva țevi cu capetele îndoite și deschise în sens contrar curgerii lichidului (fig. 25). Colectarea se face la anumite intervale de timp și probele se adună în sticle curate și uscate și se etichetează.

Colectarea probelor de substanțe gazoase. Pentru colectarea probelor de gaz se folosesc *pipete de gaz* (fig. 26), baloane speciale cu robinete, siringi etc. Pentru punerea în mișcare a gazului staționar, se adaptează un ***aspirator*** format din două vase în comunicare printr-un tub de cauciuc și care se pot denivela (fig. 27) sau se utilizează o pompă aspiratoare.

Pentru a scoate o probă de gaz, se leagă un capăt al pipetei, printr-un tub de cauciuc sau polietilenă, la rezervorul de gaz, iar celălalt capăt se pune în legătură cu sistemul (pompa) de aspirație. La început, pentru a goli aerul din pipetă și a-l înlocui cu gaz, se aspiră un oarecare timp. După această operație, se închide mai întîi robinetul pipetei dinspre pompa de aspirație și apoi robinetul dinspre rezervorul de gaz. Astfel se colectează un volum precis de gaz, egal cu volumul pipetei.

Cantități mici de gaze, necesare în tehnica cromatografiei în fază gazoasă, se colectează exclusiv cu ajutorul unor siringi de diferite mărimi, prevăzute cu șurub micrometric pentru măsurarea precisă a volumului de gaz colectat.

Colectarea gazelor aflate în cilindri sub presiune se face prin interpunerea unui reductor de presiune.

Luarea unei probe din gazele în mișcare prin conducte sau din aparatele de reacție, se face printr-un dispozitiv special. Pentru aceasta, conducta de gaz este prevăzută cu un robinet, care are la un capăt un tub îndoit ce se introduce în conducta de gaz (fig. 28). Acest tub este fixat la aproximativ 1/3 din diametrul conductei. Tubul de colectare ce pătrunde în conductă, sau aparatul de reacție, este prevăzut cu un filtru pentru a reține impuritățile solide. Pentru colectare, gazul aflat în mișcare, la luarea diferitelor probe, trebuie să aibă pe cît posibil aceeași viteză și presiune.

Fig. 25

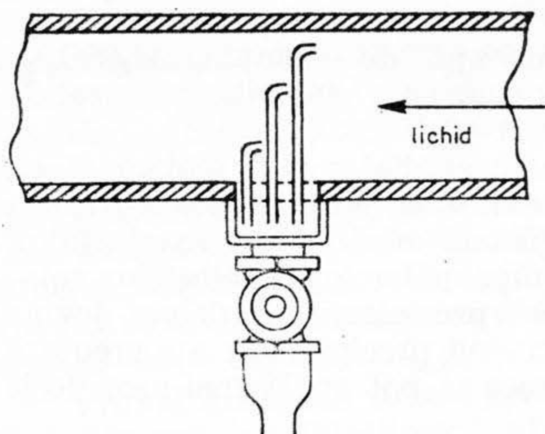


Fig. 26

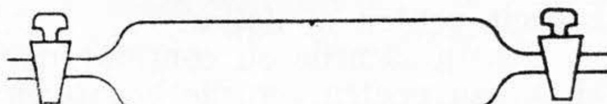


Fig. 25. — Robinet de colectat lichide.

Fig. 26. — Pipetă de gaz.

Fig. 27. — Aspirator pentru luat probe de gaz.

Fig. 28. — Robinet pentru colectat gaz din conducte.

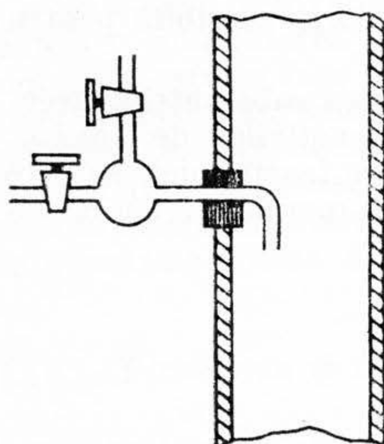


Fig. 28

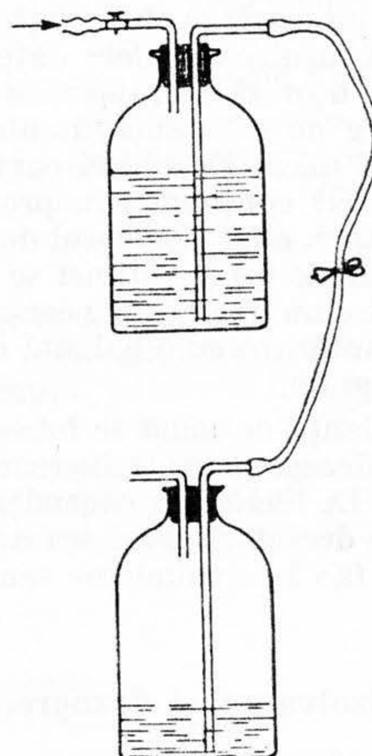


Fig. 27

I.9.2. Mărimea probei cîntărite pentru analiză

La fiecare analiză, tehnica de lucru, exactitatea și reproductibilitatea rezultatelor sînt determinate de natura și cantitatea de substanță disponibilă și de modul cum a fost pregătită proba medie din materialul de analizat. De acestea depinde și mărimea probei cîntărită.

Pentru analiza substanțelor pure obișnuite, cu compoziție simplă, ca $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, KCl, aliaje simple, sulfuri, arseniuri etc., deci pentru cazurile cînd elementele componente se află în cantitate importantă, probele cîntărite vor fi de circa 0,1—0,2 g.

Cantitatea luată ca probă pentru analiză depinde și de forma de dozare a elementului considerat. De exemplu, cînd Cu se dozează sub formă de CuO sau sub formă de complex $[CuPy_2]\ (SCN)_2$; în primul caz greutatea cuprului este numai cu puțin mai mică decît greutatea CuO iar în al doilea caz, Cu este de cinci ori mai ușor decît complexul. De

aceea din substanța ce conține Cu se cîntărește mai mult pentru primul caz decît pentru al doilea.

Pentru sărurile cu conținut mare de apă, de exemplu, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, sau pentru sărurile bogate în oxigen, cum sînt silicații, probele luate pentru analiză vor fi mai mari: 0,3–0,4 g.

În general cu cît probele luate pentru analiză vor fi mai mari, cu atît erorile de cîntărire și a pierderilor inevitabile datorate dizolvării sau spălării precipitatelor vor avea o influență mai mică asupra rezultatului. Dar, în acest caz, analiza cere mai mult timp, spălarea precipitatelor voluminoase și aducerea la greutatea constantă a precipitatului calcinat devine grea. În schimb se pot lua probe mai mari cînd precipitatele au greutate specifică mai mare și sînt cristaline, deoarece se pot spăla mai ușor decît cele amorfe și voluminoase.

În industrie se obișnuiește să se ia fiecare probă în greutate de 1,0000g pentru a ușura calculele datelor analizei. Trebuie menționat totuși că este mai ușor să se raporteze prin calcul la 100 decît să se cîntărească exact 1 g de substanță, indiferent dacă proba este ceva mai mare sau ceva mai mică. De obicei cantitatea cîntărită a probei este cu atît mai mare cu cît conținutul în probă al elementului de dozat este mai mic. De exemplu, cînd elementul de dozat se găsește într-o cantitate sub 0,5% sau în jur de 0,1%, atunci se ia în lucru o probă de 5 g sau mai mult și aceasta nu mai este necesar să fie cîntărită la balanța analitică, ci ajunge cîntărirea cu o balanță de mînă cu talere de corn, sensibilă pentru un centigram.

Balanța de mînă se folosește și pentru cîntărirea substanțelor necesare la dezagregarea minereurilor, la prepararea reactivilor de precipitare etc. La lucrări cu cantități de substanțe mici sau foarte mici, se cere o atenție deosebită și adesea o muncă experimentală mai mare, iar cîntăririle se fac la semimicro- sau la microbalanță.

I.10. Dizolvarea și dezagregarea substanțelor

La analiza cantitativă a soluțiilor se va cerceta mai întîi caracterul acid, bazic sau neutru al soluției, apoi se va determina concentrația și numai după aceea se va trece la determinarea cantitativă a componenților. În cazul substanțelor solide, prin cercetări preliminare calitative se va hotărî ce fel de dizolvant să se utilizeze și în ce concentrație, astfel ca substanța să se aducă total în soluție, fără rămășițe nedizolvate.

Toți dizolvanții ca și toți reactivii trebuie să fie de cea mai mare puritate. De asemenea, trebuie să se țină seamă de comportarea față de reactivi a materialelor din care sînt confecționate vasele sau creuzetele (v.I.4) de aceea, mai ales creuzetele, trebuie alese după reacția care urmează să aibă loc în ele.

La toate dezagregările pe cale umedă, tratarea substanței se face la rece (în pahare sau capsule de porțelan) începînd cu dizolvantul care acționează cel mai slab (apa, acidul clorhidric etc.). Se lasă să reacționeze cu reactivii mai mult timp la temperatura camerei. După aceea se încălzește ușor pe baia de apă sau pe baia de nisip.

În nici un caz nu trebuie să se utilizeze cantități mari de reactivi, luîndu-se numai un mic exces. O cantitate prea mare de reactiv folosit

pentru dizolvare necesită la efectuarea analizei cantităţi mari de alţi reactivi. De exemplu, la neutralizări se formează cantităţi mari de săruri, care nu numai că îngreunează operaţiile (spălare, diluare) şi necesită vase de capacitate mare şi evaporări de lungă durată, dar pot duce şi la rezultate false. Aceleaşi precauţii trebuie observate şi în cazul dezagregărilor pe cale uscată.

Dizolvarea substanţei se face de obicei chiar în vasul în care se va trata soluţia mai departe. Dacă prin dizolvare se dezvoltă vreun gaz, atunci se acoperă vasul cu o sticlă de ceas, pentru ca să se evite pierderile prin stropire. După terminarea dizolvării şi degajării gazelor, sticla de ceas se spală bine cu ajutorul pisetei, deasupra aceluiaşi vas.

Primul dizolvant folosit este *apa*. Cînd substanţa de analizat nu se dizolvă în apă sau hidrolizează, atunci se ia un acid mineral sau un amestec de acizi. În primul rînd se va folosi acidul clorhidric, apoi acidul azotic, mai ales pentru metale şi aliaje şi, mult mai rar, acidul sulfuric singur sau în amestec cu acid fosforic, apoi acid percloric singur sau acid fluorhidric.

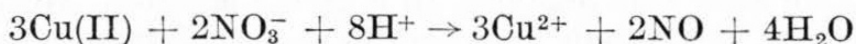
Tratarea substanţelor solide, insolubile în apă, se numeşte *dezagregare*. Deoarece operaţia se face cu acizi, se numeşte *dezagregare acidă*, iar pentru că reactivii sînt în stare lichidă se spune că se face o *dezagregare pe cale umedă* spre a se deosebi de *dezagregarea pe cale uscată*, despre care se va vorbi mai departe.

Alegerea dizolvantului (acizi sau amestec de acizi) depinde de anumiţi factori : solubilitatea sau insolubilitatea materialului de dezagregat, scopul în care se face dezagregarea (de exemplu, aducerea în soluţie sau îndepărtarea unui singur component) efectuarea analizei etc. Viteza de solubilizare depinde de natura probei, de reactivii utilizaţi, de gradul de diviziune a probei, de fenomenele de difuziune şi de temperatura la care se face solubilizarea. Fineţea pulberii probei şi temperatura mai ridicată măresc viteza de solubilizare.

I.10.1. Dizolvarea şi dezagregarea pe cale umedă

În general, metalele şi aliajele respective se dizolvă relativ uşor în acizi, deoarece tensiunea lor de dizolvare, potenţialul de ionizare, este mare. De aceea, metalele obişnuite care se găsesc în seria tensiunilor înaintea hidrogenului se dizolvă în acizii neoxidanţi (acid clorhidric, sulfuric diluat, percloric diluat). Oarecare excepţie o prezintă cadmiul, plumbul, cobaltul, nichelul, care se dizolvă greu în acid clorhidric, sau cromul, care se dizolvă greu în acid sulfuric.

Metalele, care în seria tensiunilor se găsesc după hidrogen, se dizolvă în acizi oxidanţi (acid azotic, percloric concentrat şi fierbinte, sulfuric concentrat şi fierbinte) sau în unele amestecuri de acizi şi săruri care pun în libertate clor sau brom. De exemplu :



$$3Cu(II) + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

Este de menţionat că unele metale incluse în aliaje îşi modifică solubilitatea în acizi. De exemplu, cromul aliat în anumite proporţii cu fierul se dizolvă în acid azotic, pe cînd cromul singur nu se dizolvă în acest acid.

În continuare se va arăta în ce condiții și cum acționează unii acizi sau amestecuri de acizi folosiți pentru dezagregarea materialelor de analizat.

Acidul clorhidric are avantajul că formează cloruri, care, în majoritatea lor sînt ușor solubile în apă. Pe lîngă aceasta HCl nu dă reacții secundare, iar un exces de acid clorhidric se poate îndepărta ușor prin evaporare. Se folosește acid clorhidric pur de concentrație 24—25% (d = 1,125) și numai rar acid clorhidric conc. de 39% (d = 1,200), deoarece multe cloruri sînt greu solubile în acid clorhidric concentrat.

Acidul clorhidric dizolvă ușor carbonații naturali (magnezita, piatra de var, dolomita, ceruzita etc.), topiturile alcaline, metalele (Mg, Al. Zn, Cr, Fe etc.) sau unele aliaje ale lor, precum și oxizii metalici care nu sînt calcinați la temperaturi prea ridicate.

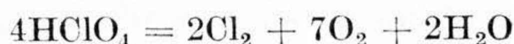
Acidul azotic se întrebuințează în concentrație de aproximativ 30% (d = 1,18—1,19) sau de 68% (d = 1,41—1,42). Acidul azotic, pe lîngă acțiunea dizolvantă prin transformarea elementelor în azotați, are și o acțiune puternic oxidantă, care adesea este dăunătoare efectuării analizei. De aceea, uneori, este necesară îndepărtarea excesului de acid azotic și transformarea azotaților în cloruri. Pentru aceasta, soluția azotică se evaporă mai întîi pînă la uscare. Apoi se adaugă HCl și se evaporă din nou la uscare pentru a transforma azotații în cloruri. Deoarece această operație se repetă de 2—3 ori, se adaugă numai cîte puțin acid clorhidric. Un exces mare de acid clorhidric nu este necesar, deoarece nu numai că se consumă reactiv fără folos, dar prin tratarea azotaților cu HCl se dezvoltă gaze (Cl_2, NO), care pot provoca pierderi prin stropire. De aceea, vasul trebuie să fie acoperit, deși în acest mod evaporarea durează un timp mai îndelungat. Reziduul uscat se umezește mai întîi cu acid clorhidric și apoi se dizolvă în apă. Se procedează astfel deoarece unele cloruri sînt bazice (BiOCl) și se dizolvă greu în apă. În acid azotic se dizolvă aliajele binare și ternare de Cu cu Ag (Mg, Al, Ni...), alama, bronzul ș.a.

Cel mai puternic oxidant este *acidul azotic fumans* (98%, d = 1,51), care se folosește ca atare, fără a fi amestecat cu alt acid.

Acidul percloric concentrat, $HClO_4$, de 70—72% (d = 1,67—1,70) încălzit pînă la punctul de fierbere (203°C) are proprietăți oxidante, spre deosebire de acidul percloric diluat (35—50%), care nu este oxidant. Prin dezagregare cu acid percloric, metalele trec sub formă de perclorați solubili în apă. Unii perclorați, ca și acidul percloric concentrat, sînt puternic higroscopici.

Acidul percloric se întrebuințează la analiza silicaților, a minereurilor de crom, a oțelurilor inoxidabile cu crom, a ferocromului, a ferowolframului etc.

Practic, materialul de dezagregat se tratează mai întîi cu HCl sau HNO_3 și numai după aceea se adaugă acid percloric. Aceasta se face pe de o parte pentru economie, iar pe de altă parte, pentru a se evita accidentele datorită exploziilor care s-ar putea produce cu $HClO_4$ în prezența eventuală a unor substanțe organice. În prezența acestora, $HClO_4$ concentrat și fierbinte se descompune în oxigen și clor, conform reacției :

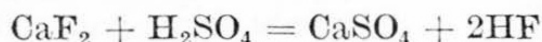


$$4HClO_4 = 2Cl_2 + 7O_2 + 2H_2O$$

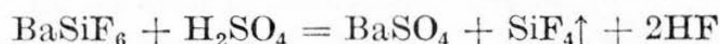
Această reacție explică și acțiunea lui puternic oxidantă. Acidul percloric concentrat nu este toxic și este stabil la temperatura obișnuită,

dar, mai ales fierbinte, produce arsuri dureroase și greu vindecabile. De aceea trebuie manipulat cu multă atenție. În nișa în care se fac evaporări de acizi obișnuiți și de acid percloric, trebuie să se spele des cu apă atît pereții cît și canalele nișei.

Acidul sulfuric concentrat (98—99%, d = 1,84) este utilizat mai rar pentru dezagregarea unor minereuri care conțin sulfuri ori arseniuri, dar mai ales pentru dezagregarea cianurilor complexe, a fluorurilor insolubile (CaF_2) sau a fluosilicaților, precum și pentru unele aliaje cu staniu și antimoniu. De exemplu :



$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$



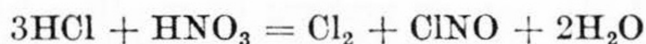
$$BaSiF_6 + H_2SO_4 = BaSO_4 + SiF_4\uparrow + 2HF$$

Acidul silicic din minereuri se insolubilizează, iar metalele trec în sulfați solubili.

Unii silicați se pot dezagrega cu $HF + H_2SO_4$ concentrat, cînd siliciul se volatilizează sub formă de SiF_4, iar metalele rămîn sub formă de sulfați. Această metodă se aplică mai ales pentru dozarea metalelor alcaline din silicații care sînt atacați de acizi. Dezagregările cu acid fluorhidric se fac numai în creuzet de platină.

Amestecuri de acizi. În afară de amestecul de acid sulfuric și fluorhidric se folosesc o serie de alte amestecuri.

Acid azotic concentrat în amestec cu acid clorhidric concentrat, formează un oxidant puternic numit *apă regală*. De obicei acidul clorhidric se adaugă în mai mare exces decît cere raportul 1 mol HNO_3 :3 moli HCl. Apa regală se prepară înainte de utilizare, în raport de trei părți HCl (d = 1,19) și o parte HNO_3 (d = 1,40). Așa-zisa „apă regală inversă" este formată din trei părți HNO_3 (d = 1,40) și o parte HCl (d = 1,19). După terminarea reacției violente dintre substanță și amestecul de acizi, vasul, mereu acoperit, se încălzește pînă la dezvoltarea completă a gazelor rezultate din reacție (Cl_2, NO etc.) :



$$3HCl + HNO_3 = Cl_2 + ClNO + 2H_2O$$

Astfel, sub acțiunea clorului în stare născîndă, se obține o soluție de cloruri curate.

Pentru determinări speciale, cum ar fi, de exemplu, dozarea siliciului din oțeluri, se atacă materialul cu un amestec de trei acizi : azotic, clorhidric și percloric, iar pentru dozarea siliciului din aliaje de aluminiu se atacă cu un amestec de acid azotic, sulfuric și fosforic.

Uneori, pentru accelerarea dezagregării substanțelor de analizat, la acidul sau la amestecul de acizi se adaugă unele săruri solide și în special substanțe oxidante: KNO_3, $KClO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$. De exemplu, pentru dezagregarea piritelor, la apa regală se adaugă și $KClO_3$, iar pentru a accelera aducerea în soluție a aliajului (Pb + Sb + Sn), se atacă cu acid clorhidric și $KClO_3$.

Mult mai rar se folosesc acizii organici (acetic, tartric, citric etc.) pentru aducerea în soluție a unor substanțe. Astfel, pentru solubilizarea fosfaților din îngrășămintele fosfatice se folosește acidul citric.

La *dezagregarea cu acizi sub presiune* a unei substanțe greu solubile, sepoate întrebuința cu mult folos dispozitivul (bomba) schițat în fig. 29.

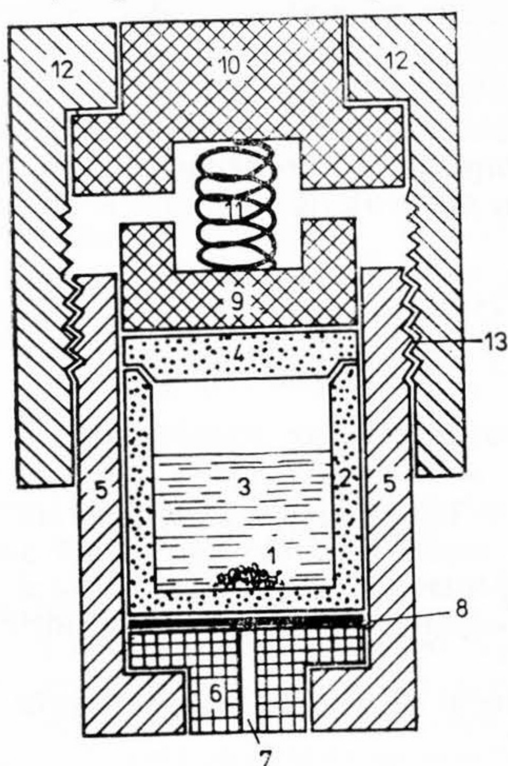


Fig. 29. — Dezagregare cu acizi sub presiune.

Substanța de dezagregat cîntărită (*1*) se introduce într-un creuzet de teflon (*2*), se adaugă acidul (*3*) pînă la 2/3—1/5 din capacitatea sa, se acoperă cu un capac (*4*), tot din teflon, care, prin presare, poate închide etanș creuzetul. Totul se introduce în cilindrul de oțel inox (*5*), prevăzut la bază cu un dop de forma (*6*), străbătut de un canal deschis (*7*) pentru siguranță. Dopul (*6*) servește și pentru a ușura scoaterea creuzetului (*2*) din cilindrul (*5*).

Deasupra capacului de teflon (*4*) se așază piesele (*9*) și (*10*), avînd între ele un arc dur (*11*). Prin înșurubarea manșonului (*12*) se apasă asupra capacului (*4*) închizînd ermetic creuzetul (*2*). Între creuzetul (*2*) și dopul (*6*) se introduce un disc subțire de oțel (*8*), rezistînd la o presiune pînă la 350 atm. În cazul cînd presiunea din creuzet atinge valori prea mari, creuzetul (*2*) se sparge, spărgînd și discul (*8*), iar prin canalul (*7*) se evită explozia bombei.

În afară de creuzetul (*2*) și capacul (*4*) confecționate din teflon, toate celelalte componente ale bombei (*5...12*) sînt confecționate din oțel inox V_4A superior, pasivate chimic.

Mărimea bombei poate varia după capacitatea creuzetului de teflon, de la 25...125 cm³. Ca acid de dezagregare se pot folosi : HNO_3, HCl, $HClO_4$, mai rar H_2SO_4, sau un amestec din acești acizi. La 0,1—0,2 g substanță se adaugă 10—15 ml acid concentrat sau mai puțin concentrat.

Pentru dezagregarea substanțelor anorganice, acidul adăugat să nu depășească 2/3 din volumul creuzetului. În cazul analizei substanțelor organice care conțin ioni metalici, volumul acidului să nu depășească circa 1/5 din capacitatea creuzetului.

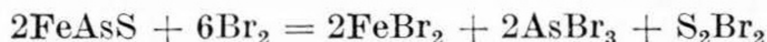
Bomba, încărcată cu proba cîntărită și cu acidul respectiv, se introduce într-un cuptor la o temperatură de 120—250° și se menține la acea temperatură 15—60 min, după natura substanței de analizat. La această temperatură, prin evaporarea acidului, în interiorul creuzetului se creează o presiune de multe atmosfere, ușurînd dezagregarea și solvirea substanței de analizat.

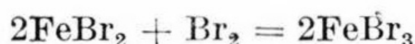
După timpul de încălzire, bomba se scoate din cuptor, se lasă să se răcească la temperatura camerei. Acum se poate deschide, se scoate creuzetul (*2*) și se transvazează conținutul într-un balon cotat de mărime potrivită. După spălarea creuzetului și aducerea la semn, se omogenizează și soluția se supune analizei chimice corespunzătoare sau analizei instrumentale.

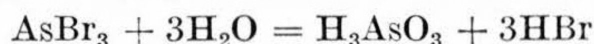
În condițiile arătate, silicații se dezagregă cu acid fluorhidric. După răcire se adaugă acid boric pentru menținerea siliciului în soluție și complexarea celorlalți componenți ai probei de analizat.

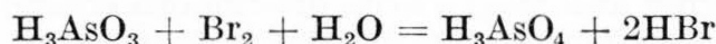
Prin acest procedeu nu se dezagregă substanțele explozive.

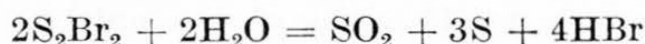
Sulfurile și arseniurile se pot dezagrega pe cale umedă cu ajutorul *bromului elementar* și cu puțină apă sau apă oxigenată. Metalele trec în bromuri, iar sulful și arsenul dau combinații cu bromul, care hidrolizează cu apa formînd acid bromhidric și acid arsenic sau sulfuric. De exemplu, la dezagregarea pe cale umedă cu brom a sulfoarseniurii de fier (mispichel) au loc următoarele reacții :

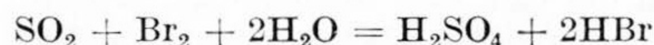

$$2FeAsS + 6Br_2 = 2FeBr_2 + 2AsBr_3 + S_2Br_2$$

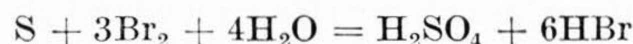

$$2FeBr_2 + Br_2 = 2FeBr_3$$


$$AsBr_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 3HBr$$


$$H_3AsO_3 + Br_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2HBr$$


$$2S_2Br_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HBr$$


$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HBr$$

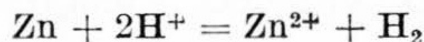

$$S + 3Br_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HBr$$

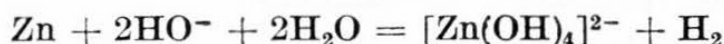
În realitate, deoarece bromul acționează și sub formă de acid hipobromos, reacțiile sînt mult mai complicate, dar la urmă, în soluție se vor găsi halogenura de fier, acidul arsenic și acidul sulfuric.

Dezagregarea cu brom a sulfurilor de As, Sb, Fe se face la temperaturi joase, iar dezagregarea calcopiritei ($FeCuS_2$...) sau a sulfostibiurii de nichel (NiSbS — ulmanita) etc. se face la temperaturi ridicate.

Cînd se urmărește și o separare a componenților, se pot face *dezagregări în curent de clor*. În aceste condiții clorurile greu volatile rămîn pe loc în vasul de reacție, iar clorurile mai ușor volatile, antrenate de curent, sînt captate într-un vas cu acid clorhidric diluat. De exemplu, titanul din ilmenită ($FeTiO_3$) se poate separa de Fe prin clorurare, deoarece $TiCl_4$ este volatilă la 130°C, iar $FeCl_3$ la 315°C.

Foarte rar, în loc de acizi se întrebuințează *soluții alcaline* (25% NaOH sau KOH) pentru dizolvarea substanțelor de analizat. De exemplu, metalele cu caracter amfoter, aluminiul sau zincul și aliajele lor se dizolvă tot așa de bine în hidroxizi alcalini ca și în acid clorhidric, de exemplu :


$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$$


$$Zn + 2HO^- + 2H_2O = [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$$

Dizolvarea în hidroxizi alcalini, în aceste cazuri, are avantajul că permite separarea elementelor amfotere de celelalte metale care nu se dizolvă în mediu bazic. Hidroxizii alcalini dizolvă și aliajele de aluminiu cu siliciu.

Dezagregarea alcalină pe cale umedă se poate realiza și cu o soluție de carbonat de sodiu, atît pentru aliaje ușoare (Al + Mg) cît și pentru minereuri conținînd oxid de wolfram. Minereurile oxidice de wolfram se pot solubiliza și cu ajutorul unui amestec de hidroxid de amoniu cu apă oxigenată sau cu persulfat de amoniu.

I.10.2. Dezagregare pe cale uscată

La dezagregarea pe cale uscată, în locul acizilor se utilizează reactivi în stare solidă, care se amestecă cu substanța de analizat fin pulverizată, iar amestecul se încălzește la temperatură ridicată pînă la topire. Dezagregarea pe cale uscată se aplică totdeauna cînd prin tratare cu acizi nu se obține o descompunere suficientă a materialului de analizat. Dezagregarea prin topire se face fie asupra substanței integrale, fie numai asupra reziduului rămas după tratarea cu acizi.

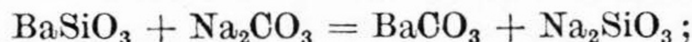
Alegerea fondanților simpli sau în amestec depinde de scopul analitic urmărit, de compoziția chimică și de proprietățile substanței de analizat, precum și de proprietățile fondantului (alcalin sau acid, oxidant sau reducător, sulfurant).

Prin topire se obțin din substanța de analizat combinații solubile în apă sau în acizi.

Pentru a asigura precizia analizei și a evita deteriorarea creuzetului, se va ține seamă de acțiunea chimică a fondanților, la temperaturi ridicate. De aceea, la dezagregări pe cale uscată trebuie să se acorde o deosebită grijă alegerii materialului din care este confecționat creuzetul (din platină, nichel, argint, oțel sau porțelan), după natura fondantului. De exemplu, dacă se face topitura în creuzet de porțelan cu fondanți alcalini, atunci determinarea siliciului și a aluminiului din probă nu se poate executa, deoarece o cantitate apreciabilă de siliciu și aluminiu din porțelanul creuzetului va trece în topitură. De asemenea, în creuzete de platină nu se pot face dezagregări cu NaOH, cu Na_2O_2 sau cu sulfuri. În aceste cazuri, platina este puternic atacată și se poate ajunge la distrugerea creuzetului (v.I.4).

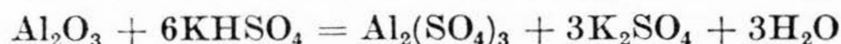
După natura fondantului se deosebesc următoarele tipuri de dezagregări :

1. *dezagregare alcalină propriu-zisă*, de exemplu :



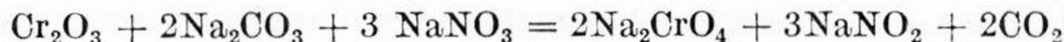
$$BaSiO_3 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SiO_3 ;$$

2. *dezagregare acidă*, de exemplu :



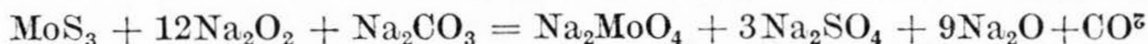
$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

3. *dezagregare alcalină oxidantă*, de exemplu :



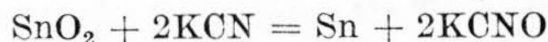
$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3\ NaNO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$$

sau



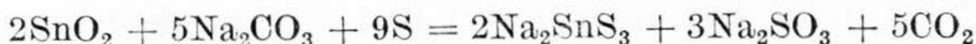
$$MoS_3 + 12Na_2O_2 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + 3Na_2SO_4 + 9Na_2O + CO_2$$

4. *dezagregare alcalină reducătoare*, de exemplu :



$$SnO_2 + 2KCN = Sn + 2KCNO$$

5. *dezagregare alcalină de sulfurare*, de exemplu :



$$2SnO_2 + 5Na_2CO_3 + 9S = 2Na_2SnS_3 + 3Na_2SO_3 + 5CO_2$$

Substanțele cu rețea cristalină în care predomină legăturile ionice se topesc la temperaturi mai ridicate, iar substanțele cu caracter predominant covalent se topesc la temperaturi mai joase.

Topiturile fondanților sînt considerate, în general, ca sisteme acido-bazice fără protoni, în care, după teoria lui Lewis, cationii simpli primesc

electroni și se comportă ca acizi, anionii simpli cedează electroni și se comportă ca baze.

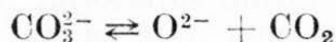
În topiturile fondanților alcalini, cationii alcalini au cel mai slab caracter acid, iar ionii de oxigen, O^{2-}, puternic bazici vor fi atrași de alți ioni metalici cu caracter mai pronunțat acid. În acest sens, la temperatură înaltă, topiturile fondanților formează medii acide sau bazice, după cum pot primi sau ceda ioni de oxigen, O^{2-}.

Deși în carbonații alcalini, de exemplu, din cauza prezenței bioxidului de carbon, tăria bazică a ionului O^{2-} scade, totuși activitatea ionului de oxigen rămîne destul de mare pentru a putea reacționa cu diferiți alți cationi ce se găsesc în topitură.

Pe baza acestor succinte considerații, în cele ce urmează se vor explica în parte fenomenele care au loc în topituri, în timpul dezagregării substanțelor pe cale uscată, prin metodele cele mai uzuale.

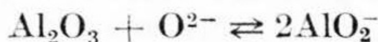
I.10.2.1. Dezagregarea alcalină. Fondanții cu proprietăți alcaline, care se întrebuințează în mod obișnuit, sînt : carbonatul de sodiu anhidru, carbonatul de potasiu, hidroxidul de sodiu, hidroxidul de potasiu, boraxul.

Cu *carbonații alcalini* sau *borax*, topirea se face în creuzete de platină sau de nichel. Ionii de oxigen, O^{2-}, rezultați prin reacția :



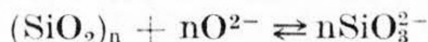
$$CO_3^{2-} \rightleftarrows O^{2-} + CO_2$$

vor reacționa cu cationii cu caracter puternic acid, care vor adiționa anionii O^{2-}, formînd substanțe solubile cu număr maxim de coordinație. De exemplu :



$$Al_2O_3 + O^{2-} \rightleftarrows 2AlO_2^-$$

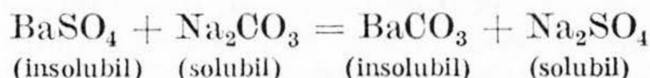
Oxiacizii de tărie mijlocie (SiO_2, B_2O_3) au o structură de polimer, care, în timpul dezagregării alcaline se scindează în anioni simpli (monomeri) :



$$(SiO_2)_n + nO^{2-} \rightleftarrows nSiO_3^{2-}$$

Această depolimerizare este favorizată de prezența ionilor de fluor (NaF, CaF_2).

În cazul dezagregării cu carbonați alcalini, dacă în probă se află anioni mai puțin bazici decît CO_3^{2-}, acel anion va fi înlocuit. De exemplu :



$$\underset{\text{(insolubil)}}{BaSO_4} + \underset{\text{(solubil)}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{(insolubil)}}{BaCO_3} + \underset{\text{(solubil)}}{Na_2SO_4}$$

și $BaCO_3$ se va dizolva ulterior în acid clorhidric diluat.

Oricare ar fi reacțiile ce se petrec în topitură, în mod practic se procedează astfel :

Se cîntărește în creuzetul de platină (nichel) 0,5—1,0 g substanță fin pulverizată. Se așază creuzetul pe o hîrtie lucioasă neagră și se adaugă, puțin cîte puțin, o cantitate de 4—5 ori mai mare de carbonat alcalin. Se amestecă bine cu o spatulă de platină sau cu o vergea subțire de sticlă topită rotund la capete. Deasupra acestui amestec se mai adaugă un strat subțire de Na_2CO_3 anhidru. Creuzetul nu trebuie să fie mai plin decît 2/3 din înălțimea sa. Se așază creuzetul acoperit pe triunghiul îmbrăcat cu porțelan (cuarț) și se încălzește la început cu flacără mică perfect oxidantă.

Încălzirea se face cu încetul, pînă ce amestecul începe să se topească pe lîngă pereții creuzetului și se desprinde de pe creuzet, cînd masa se transformă într-un fel de zgură. Se menține această temperatură circa 15 minute, în care timp se produce transformarea chimică în cea mai mare parte. După aceasta se mărește sau se apropie flacăra, iar temperatura se ridică pînă ce topitura devine lichidă și poate curge. În această stare reacționează și ultimele particule de substanță rămase neatacate. Dezvoltarea de gaze care are loc la început încetează pe urmă.

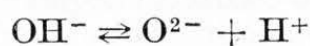
Încălzirea se face cu un bec *Bunsen* sau *Teclu* care dă căldură suficientă, mai ales cînd creuzetul se înconjură cu un manșon de argilă refractară, manșon *Winkler* (diametrul interior inferior 85 mm, diametrul superior 65 mm, fig. 17). Temperatura se ridică astfel pînă la 1000—1100°C. În acest caz nu este necesar să se întrebuințeze un suflător. Dacă se procedează în acest fel, dezagregarea este terminată în jumătate de oră.

Dacă la început se încălzește repede la o temperatură ridicată, conținutul creuzetului se transformă într-un lichid subțire, mai puțin vîscos, iar dezvoltarea de CO_2 este puternică. Gazul ridică topitura în partea de sus a creuzetului care este mai puțin caldă (sub temperatura de topire a Na_2CO_3, 800°C) și topitura se lipește, în parte, de această regiune a creuzetului. În porțiunea aceasta substanța rămîne neatacată, dar ea nu se mai poate topi decît întrebuințînd suflătorul. În acest fel se pot produce erori. Acest fenomen are loc mai ușor cu un amestec în părți egale de Na_2CO_3 și K_2CO_3, care are punctul de topire mai jos cu circa 100° decît Na_2CO_3 anhidru, singur. În plus, sărurile de potasiu sînt adsorbite mai mult de precipitatele fine, în desfășurarea analizei și îngreunează spălarea. Pe lîngă aceasta, sărurile de potasiu au tendință de a forma și săruri duble greu solubile. Aceste proprietăți provoacă erori în analiză, și, de aceea, amestecul fondant și dezagregant de Na_2CO_3 și K_2CO_3 nu este recomandat decît în cazuri mai rare, cum ar fi de exemplu la minereurile de fier cu wolfram, aliajele ferowolframice, minereuri de niobiu și tantal etc.

Sărurile de sodiu nu au aceste proprietăți sau le au în măsură mai mică și nu influențează mersul analizei.

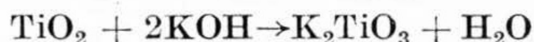
Pentru dizolvarea topiturii, după ce s-a răcit, se lasă peste noapte într-o capsulă de porțelan cu apă care acoperă creuzetul așezat culcat. Se poate grăbi scoaterea topiturii din creuzet prin reîncălzirea creuzetului cu ajutorul unei flăcări oxidante care se mișcă ușor pe sub creuzet. Reîncălzirea se face pînă ce conținutul creuzetului începe să se topească pe margini. Atunci se ia creuzetul de pe foc, se așază încă fierbinte (nu roșu) pe o placă groasă de oțel și se lasă să se răcească ; apoi se adaugă puțină apă și se încălzește cu atenție fundul creuzetului cu o flacără mică oxidantă. Prin acest artificiu de lucru, topitura se desprinde de pe pereți și poate fi scoasă din creuzet, iar acesta se spală cu apă fierbinte. Numai după ce a fost scoasă topitura din creuzet și se dizolvă și particulele împroșcate pe capac, se tratează cu acizi sau cu alți reactivi.

Hidroxidul de sodiu sau de potasiu este recomandat pentru dezagregarea carborundului (CSi), a unor silicați, a minereurilor de staniu, a bauxitei, a wolframaților, a titanaților, a cromitului de fier, a rutilului, a berilului, $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$, a fluorurilor naturale, niobit, tantalit etc. În topitura hidroxizilor alcalini bazicitatea ionului de oxigen scade, din cauza prezenței protonilor cu care se stabilește reacția de echilibru :



$$OH^- \rightleftarrows O^{2-} + H^+$$

totuși activitatea O^{2-} este mare. De exemplu, rutilul se transformă în titanit alcalin solubil:



$$TiO_2 + 2KOH \rightarrow K_2TiO_3 + H_2O$$

Cel mai comod mijloc de dezagregare este NaOH în pastile, din care se ia o cantitate de 5–6 ori mai mare decît proba de analizat. Topirea se face într-un creuzet de argint sau de nichel curat, pînă la temperatura de 500°C (roșu închis). Peste această temperatură argintul și nichelul se corodează destul de mult.

Se topește mai întîi NaOH singur, se lasă să se întărească și peste masa fierbinte se adaugă substanța fin pulverizată din fiola cîntărită. Se încălzește apoi cu flacără mică pînă la topire și se menține la această temperatură 10–20 min. Partea de sus a creuzetului nu se încălzește direct, pentru a împiedica o urcare a temperaturii. Pentru aceasta, creuzetul se fixează într-o gaură potrivită făcută într-o placă de azbest și creuzetul se încălzește numai dedesubt. După răcire, topitura se dizolvă în apă rece.

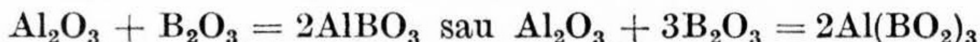
Dezagregarea aliajelor ce conțin Al, Zn, Ge, Sn se poate realiza și cu soluții concentrate de NaOH sau KOH.

Dezagregare cu amestec de Na_2CO_3 și borax (2 :1 sau 3 :1). Se topește, cu flacără mică, amestecul fondant pînă se obține o topitură clară. Topirea se face cu atenție deoarece boraxul pierde apă, se umflă și stropește. Astfel rezultă B_2O_3 și $NaBO_2$ conform reacției:



$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \rightarrow 2NaBO_2 + B_2O_3 + 10H_2O$$

Metaboratul de sodiu și anhidrida borică dizolvă ușor oxizi metalici, formînd borați, dar mai ales metaborați. De exemplu,



$$Al_2O_3 + B_2O_3 = 2AlBO_3 \text{ sau } Al_2O_3 + 3B_2O_3 = 2Al(BO_2)_3$$

Amintim perlele de borax de la analiza calitativă.

La masa topită răcită se adaugă proba de dezagregat în proporție de 1 :(5–8) dezagregant. Se încălzește pînă la 900–1000°C, menținînd la această temperatură aproximativ o oră. La răcire, masa topită transparentă devine sticloasă. Aceasta se dizolvă la cald în acid clorhidric diluat.

Pentru a îndepărta borul, care produce greutăți în mersul analizei, soluția acidă se evaporă la sec și se reia de 3–4 ori cu alcool etilic sau metilic, încălzind pe baie de nisip electrică pînă se elimină tot borul. Pentru verificare la ultima evaporare se aprinde alcoolul. Dacă flacăra este incoloră, borul a fost îndepărtat; dacă flacăra este încă verde, operația trebuie repetată.

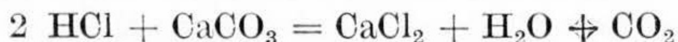
Amestecul fondant de Na_2CO_3 și borax este folosit pentru dezagregarea silicaților și oxizilor de zirconiu, titan, aluminiu.

Dezagregarea silicaților cu $CaCO_3$ și NH_4Cl. Acest amestec fondant permite dozarea metalelor alcaline din silicați. La încălzire au loc următoarele reacții:



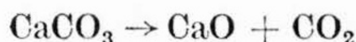
$$NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl;$$

acidul clorhidric reacționează cu carbonatul de calciu:



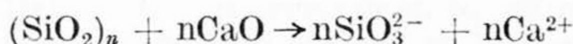
$$2\ HCl + CaCO_3 = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

totodată, la temperatură ridicată se descompune carbonatul de calciu :



$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

iar oxidul de calciu depolimerizează silicatul :

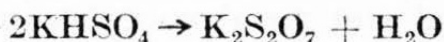


$$(SiO_2)_n + nCaO \rightarrow nSiO_3^{2-} + nCa^{2+}$$

Rezultă astfel : silicat de calciu, cloruri alcaline și oxizii celorlalte metale prezente.

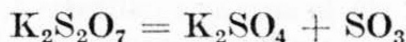
Dezagregarea se realizează în modul următor : într-un mojar de agat se pulverizează și se amestecă aprox. 0,5 g probă de analizat cu circa 0,5—0,7 g clorură de amoniu, se adaugă 4—6 g carbonat de calciu și se aduce totul într-un creuzet de platină de mărime corespunzătoare. Se așază creuzetul înclinat pe o placă de azbest găurită și se încălzește cu flacără mică pînă nu se mai degajă amoniac și nici CO_2. Apoi se calcinează la 800—900°C, aproximativ 45 min. Părțile creuzetului de deasupra plăcii de azbest nu trebuie să se înroșească. După răcire, masa topită se dizolvă în apă, la care se poate adăuga puțin acid clorhidric pînă la o dizolvare completă. Pentru alte amănunte vezi la „analiza silicaților" (p. 414) privind dozarea metalelor alcaline după S. Smith.

I.10.2.2. Dezagregare acidă pe cale uscată. Oxizii insolubili cu caracter bazic (aluminați, spineli, trioxid de crom, bioxid de titan etc.), se mai pot dezagrega și cu pirosulfat de potasiu în proporție de 1 la 10, cînd elementele metalice se transformă în sulfați solubili. Se folosește $KHSO_4$ care, încălzit peste punctul său de topire, cedează apă și se transformă în $K_2S_2O_7$:



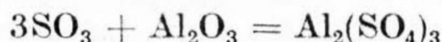
$$2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_7 + H_2O$$

iar acesta, la temperatură mai ridicată, pierde SO_3 și trece în K_2SO_4 :



$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$$

și



$$3SO_3 + Al_2O_3 = Al_2(SO_4)_3$$

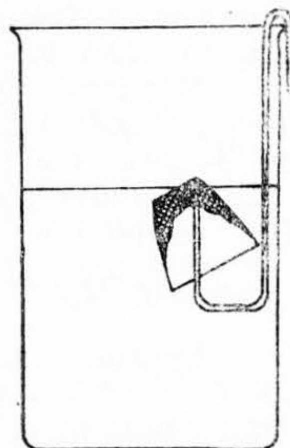
Pentru dezagregare este preferabil să se utilizeze pirosulfat de sodiu, care se topește mai întîi într-un creuzet de platină și apoi se lasă să se întărească. La masa fierbinte încă, se adaugă substanța fin pulverizată și se topește din nou pe flacără mică, pînă ce se dezvoltă vapori de SO_3. Se menține această temperatură (circa 400°C) pînă ce toată substanța se dizolvă complet și se obține o masă fluidă clară. Nu trebuie să se încălzească la o temperatură mai ridicată și nici mai mult de 15—20 min, deoarece sulfații solubili pot trece în sulfați bazici insolubili sau reacția devine reversibilă, stabilindu-se un echilibru.

Topitura răcită se poate dizolva în apă fierbinte, într-o capsulă sau pahar. În prezență de TiO_2, dizolvarea se face în apă rece, după ce topitura s-a scos din creuzet. Pentru aceasta, înainte de a se răci, se introduce în masa topită o spirală de platină și se lasă să se răcească cu totul. Se atîrnă creuzetul de firul de platină rămas afară, la o distanță de cîțiva milimetri deasupra unui triunghi cu porțelan sau cuarț. Se încălzește din nou, trecînd sub creuzet o flacără oxidantă, masa din interior se topește în jurul pereților și creuzetul cade pe triunghi. După aceea topitura se dizolvă ușor în apă rece. Cînd se dizolvă o topitură, totdeauna trebuie să

se dizolve și particulele de substanță împroșcate pe capacul creuzetului în timpul topirii.

După dizolvare se ridică creuzetul cu ajutorul unei baghete de sticlă dreaptă sau îndoită în formă de cîrlig. Se spală bine pe dinafară cu ajutorul stropitorului, se prinde cu mîna curată și se spală și în interior. Spălarea se face deasupra vasului în care s-a făcut dizolvarea.

Pentru o topitură care se dizolvă greu, la dezagregare cu pirosulfat sau carbonat (sau alt dezagregant) se poate proceda astfel: se pune apă distilată într-un pahar pînă la 2/3—3/4 din înălțimea lui, iar creuzetul cu topitura se răstoarnă în apa din pahar, sprijinindu-l cu gura în jos cu ajutorul unei vergele de sticlă îndoită în sens opus la ambele capete în formă de cîrlige. Un cîrlig sprijină creuzetul, iar cu celălalt se agață de marginea paharului, așa cum se vede în fig. 30. Soluția formată în interiorul creuzetului fiind mai densă, cade la fundul paharului și este înlocuită de apa curată. Se formează astfel un circuit de soluție și apă curată care dizolvă mult mai repede conținutul creuzetului, fără a fi necesară agitarea soluției.


Fig.30. — Solvirea topiturii din creuzet.

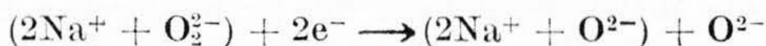
Dezagregarea unor silicați, materiale refractare, minereuri de titan, zirconiu, niobiu sau tantal se realizează mai ușor cu *bifluorură de potasiu sau de amoniu*, în creuzet de platină, amestecînd proba cu o cantitate de zece ori mai mare de fondant. Se încălzește creuzetul cu o flacără mică oxidantă pînă ce se topește, apoi cu o flacără mai puternică, pînă nu se mai degajă vapori. După răcirea creuzetului se adaugă circa 1 ml acid sulfuric concentrat și se evaporă pînă la apariția vaporilor albi de trioxid de sulf. Se lasă să se răcească și se dizolvă în puțină apă.

I.10.2.3. Dezagregarea alcalină oxido-reducătoare. Carbonatul de sodiu se mai amestecă și cu substanțe oxidante sau reducătoare, pentru a ușura dezagregarea anumitor materiale. Cele mai utilizate substanțe oxidante care se adaugă carbonatului alcalin sînt: $NaNO_3$, KNO_3, $KClO_3$, Na_2O_2, iar cele reducătoare: KCN, C, S.

În topituri au loc următoarele reacții redox, în cazul substanțelor oxidante:


$$(Na^+ + NO_3^-) + 2e^- \longrightarrow (Na^+ + NO_2^-) + O^{2-}$$


$$(K^+ + ClO_3^-) + 6e^- \longrightarrow (K^+ + Cl^-) + 3O^{2-}$$


$$(2Na^+ + O_2^{2-}) + 2e^- \longrightarrow (2Na^+ + O^{2-}) + O^{2-}$$

iar substanțele reducătoare reacționează astfel:


$$(K^+ + CN^-) + O^{2-} \longrightarrow 2e^- + (K^+ + OCN^-)$$

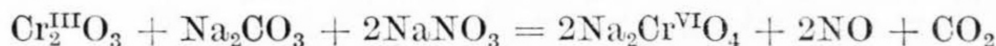

$$C + O^{2-} \longrightarrow 2e^- + CO$$


$$S + 2O^{2-} \longrightarrow 4e^- + SO_2$$

Dezagregările oxido-reducătoare se fac în topituri bazice pentru a favoriza transformarea acizilor instabili, ce rezultă din reacție, în sărurile lor stabile.

I.10.2.4. Dezagregare alcalină oxidantă. Se face pe următoarele căi: a. *Amestecul de Na_2CO_3 și $NaNO_3$* se face în diferite proporții. De exemplu, minereurile de arsen se amestecă cu o cantitate de 10 ori mai mare din amestecul de $Na_2CO_3 + NaNO_3$ (1 :1), și se încălzește în creuzet de porțelan, 15—20 min, la 600—700°C.

Minereurile cu sulfuri (Cr, V, P...) se dezagregă cu un amestec de 3 p. Na_2CO_3 și 2 p. $NaNO_3$, în creuzet de porțelan sau nichel, în cantitate de 15—20 ori mai mare decît proba, timp de 15 min, la 600—700°C. Astfel, sulful, cromul sau manganul se oxidează pînă la treapta de oxidare maximă. De exemplu:



$$Cr_2^{III}O_3 + Na_2CO_3 + 2NaNO_3 = 2Na_2Cr^{VI}O_4 + 2NO + CO_2$$

Practic, se procedează astfel: din cauză că la temperatura de 600—700°C, creuzetele de nichel sau de fier sînt corodate puternic, atunci, pentru protejarea lor, se acoperă partea interioară cu un strat de carbonat de sodiu topit. Pentru aceasta, se topește în creuzetul respectiv o cantitate mică de carbonat și printr-o mișcare de rotire se acoperă pereții cu carbonat de sodiu în strat subțire. După răcire se introduce în creuzet o cantitate de 10 ori mai mare de amestec fondant decît proba ce urmează să fie dezagregată. Cu ajutorul unei baghete de sticlă se face o adîncitură în mijlocul amestecului fondant, unde se introduce proba cîntărită și se amestecă totul cu bagheta. Bagheta se curăță cantitativ cu puțin amestec fondant, deasupra creuzetului. Creuzetul acoperit se încălzește cu flacără mică și apoi din ce în ce mai mare, pînă la 600—700°C, menținîndu-se aici 15—20 minute. După răcire, creuzetul se introduce într-un pahar cu apă caldă. Dacă proba conține și mangan, soluția obținută este verde datorită manganatului format. Se adaugă cîteva picături de apă oxigenată pînă la decolorare, apoi se îndepărtează Pb și Zn, eventual prezenți, prin precipitare sub formă de carbonați. Soluția se concentrează și se dozează As și S, conținuți în probă.

b. *Amestecul de Na_2CO_3 și Na_2O_2* se utilizează ca fondant pentru dezagregarea sulfurilor minerale cu crom, vanadiu, cromit, minerale cu molibden, feroaliaje etc. De exemplu, cromitul de fier se dezagregă cu amestec de $Na_2CO_3 + Na_2O_2$ (1 :1) în cantitate de 15—30 ori mai mare decît proba cîntărită. Topirea se face în creuzet de nichel, la 300—400°C, timp de 10 min. Reacția care are loc este următoarea:



$$Cr_2O_3 + 3(2Na^+ + O_2^{2-}) = 2(2Na^+ + 2CrO_4^{2-}) + (2Na^+ + O^{2-})$$

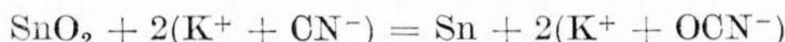
Probele din aliajele Fe—Si sau Fe—Cr se amestecă cu o cantitate de șase ori mai mare din amestecul de $(Na_2CO_3 + Na_2O_2)$ (2 :1), calcinîndu-se în creuzet de nichel la 900—1000°C, timp de 15 min.

Aliajul Fe—Cr se poate dezagrega și numai cu o cantitate de cîteva zeci de ori mai mare de Na_2O_2, în creuzet de nichel sau de argint, la 300—500°C, timp de 15 min.

La dezagregările cu amestec de $Na_2CO_3 + Na_2O_2$ se iau aceleași precauțiuni ca și atunci cînd oxidantul este $NaNO_3$. Încălzirea trebuie să se facă cu multă atenție pentru a se evita împroșcarea, chiar bruscă, a

topiturii în afara creuzetului. Se recomandă folosirea ochelarilor de protecție în timpul lucrului.

I.10.2.5. Dezagregare alcalină reducătoare. Dezagregarea alcalină reducătoare se folosește mult mai rar, amestecînd carbonat de sodiu anhidru sau carbonat de potasiu fie cu cianură de potasiu, fie cu cărbune. De exemplu :



$$SnO_2 + 2(K^+ + CN^-) = Sn + 2(K^+ + OCN^-)$$

Staniul metalic rezultat în reacție se dizolvă cu acid clorhidric.

Molibdatul sau wolframatul de plumb ($PbMoO_4$ sau $PbWO_4$) se dezagregă după reacția :

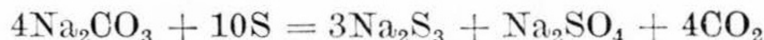


$$PbMoO_4 + Na_2CO_3 + C = Na_2MoO_4 + Pb + CO_2 + CO$$

Plumbul metalic rezultat se dizolvă în acid azotic. Molibdatul alcalin (wolframatul) este solubil în apă.

I.10.2.6. Dezagregare alcalină prin sulfurare. Combinațiile ce conțin Sn, As, Sb, Mo, W, V, silicați, metale ca atare, aliaje și oxizi metalici insolubili, prin topire cu polisulfură alcalină trec în tiosăruri ușor solubile în apă, pe cînd celelalte metale grele se separă ca sulfuri insolubile.

Polisulfura alcalină se formează în timpul topirii, amestecînd substanța de analizat cu amestecul $Na_2CO_3 + S$ (3 : 2 sau 5 : 3). Polisulfura rezultă conform reacției :



$$4Na_2CO_3 + 10S = 3Na_2S_3 + Na_2SO_4 + 4CO_2$$

Polisulfură rezultă și prin încălzirea la 225°C a tiosulfatului de sodiu :



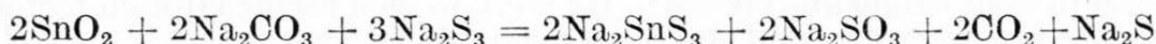
$$4Na_2S_2O_3 = Na_2S_5 + 3Na_2SO_4$$

sau încă prin încălzirea ușoară (~100°C) a amestecului de $Na_2S.9H_2O$ cu sulf.

Pentru dezagregare se procedează după cum urmează :

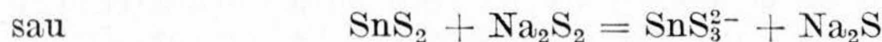
Într-o capsulă de porțelan, se amestecă carbonatul de sodiu anhidru cu sulful, în proporțiile alese, pînă ce amestecul capătă o culoare omogenă, apoi se introduce într-un creuzet de porțelan, se adaugă substanța de dezagregat și se amestecă cu o vergea de sticlă, subțire. Deasupra se pune un strat de amestec dezagregant curat, totul pînă la înălțimea de 2/3 a creuzetului. Cantitatea de dezagregant trebuie să fie de 10 ori mai mare decît proba de analizat.

Încălzirea creuzetului acoperit cu capac se face treptat pînă la roșu deschis (~800°C). Se menține la această temperatură 5—10 min și apoi se răcește treptat, micșorîndu-se flacăra. În acest timp are loc reacția :



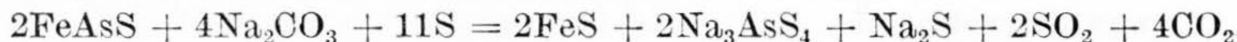
$$2SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 3Na_2S_3 = 2Na_2SnS_3 + 2Na_2SO_3 + 2CO_2 + Na_2S$$

sau



$$SnS_2 + Na_2S_2 = SnS_3^{2-} + Na_2S$$

sau încă :



$$2FeAsS + 4Na_2CO_3 + 11S = 2FeS + 2Na_3AsS_4 + Na_2S + 2SO_2 + 4CO_2$$

Topitura se dizolvă introducînd creuzetul rece într-o capsulă de porțelan cu apă fierbinte. Soluția galben-brună se filtrează de sulfurile negre, se spală cu apă fierbinte și la filtratul din pahar se adaugă imediat, picătură cu picătură, acid clorhidric sau acid sulfuric diluați.

Dacă soluția are culoare intens galbenă din cauza excesului de polisulfură, cînd se acidulează se formează mult sulf elementar care dăunează mersului analizei. De aceea, înainte de acidulare, se adaugă KCN pînă ce culoarea soluției devine slab gălbuie. Prin aceasta, sulful din polisulfură se transformă în tiocianat de potasiu. Se va lucra sub nișă cu tiraj bun, deoarece la acidulare se vor degaja H_2S și HCN.

Separarea din minereuri a Mo, As, Sb și Sn de Pb, Cu, Ag, sau separarea Ti de V, se pot realiza prin dezagregare cu $Na_2S_2O_3$, care la încălzire formează Na_2S_5.

Aliajele ce conțin Sb și Sn se oxidează mai întîi cu HNO_3 concentrat, se evaporă la uscare și apoi se adaugă ca dezagregant un amestec de $Na_2S \cdot 9H_2O$ și S (10 :1). Paharul în care se face această operație se acoperă și se încălzește la 90—100°, pînă ce apa de cristalizare se evaporă. Reziduul rezultat se reia cu apă fierbinte și se menține pe baia de apă, timp de o oră — o oră și jumătate, apoi se filtrează. Pe soluția filtrată se fac dozajele.

I.11. Distrugerea substanțelor organice în vederea determinării elementelor anorganice

Pentru dozarea elementelor anorganice care fac parte din compoziția substanțelor organice (element-organice, combinații complexe cu liganzi organici etc.), compuși de sinteză, sau sînt amestecate cu substanțe organice, este necesar ca în prealabil să se distrugă substanțele organice. Și în aceste cazuri se pot aplica procedee de descompunere pe cale umedă sau pe cale uscată.

Procedeele de descompunere ale substanțelor organice naturale (plante, fragmente de plante sau animale), în vederea determinării componenților lor anorganici, se vor descrie în cap. XVIII.

I.11.1. Procedee de descompunere pe cale umedă

Distrugerea substanțelor organice din combinațiile complexe menționate se poate realiza cu acizii azotic, sulfuric, percloric sau cu amestecul lor.

Acidul sulfuric concentrat, singur sau cu adaos de Na_2SO_4 anhidru, pentru a ridica temperatura de fierbere, este utilizat mai ales pentru probele cu care acidul azotic ar putea da unii oxizi insolubili, cum este SnO_2.

Distrugerea substanțelor organice se face și cu H_2SO_4 concentrat în prezența unor catalizatori ($CuSO_4$, Hg etc.), în mod asemănător cu metoda de dozare a azotului total din îngrășămintele cu azot.

Acidul azotic concentrat. Pentru a evita aprinderea substanței organice, proba se carbonizează mai întîi cu flacăra unui bec de gaz, apoi se adaugă acidul azotic și se încălzește. Mai prudent este ca peste substanța de analizat să se adauge mai întîi puțin acid sulfuric concentrat și pe urmă un exces de acid azotic.

I.11.2. Procedee de descompunere pe cale uscată

În general, sărurile acizilor organici, chelaţi metalici şi alte combinaţii organice ce conţin elemente metalice, prin simplă calcinare, se pot transforma în oxizi, carbonaţi sau metale libere, care se dizolvă în acizi.

Prin simplă calcinare însă, se pierd componenţii volatili (halogenii, P, As, Sb, S, B etc.), mai ales din cauza reducerii cu cărbunele rezultat prin arderea substanţelor organice.

În aceste condiţii, chiar unele săruri ale acizilor organici (benzoat de cupru etc.) sau acetilacetonaţi metalici sînt stabili şi volatili la temperaturi joase ($<300°C$). Acest fel de combinaţii se pot transforma în sulfaţi prin evaporare cu acid sulfuric.

Dacă substanţa analizată se amestecă cu CaO, MgO sau cu $NaOH$ şi pe urmă se calcinează, se pot evita pierderile de halogeni, P, S, B. Substanţele organice cu Ag, Au, Pt, prin calcinare se reduc pînă la metale. Calcinarea lor se face în creuzete de porţelan, deoarece calcinate în creuzet de platină formează cu platina aliaje uşor fuzibile.

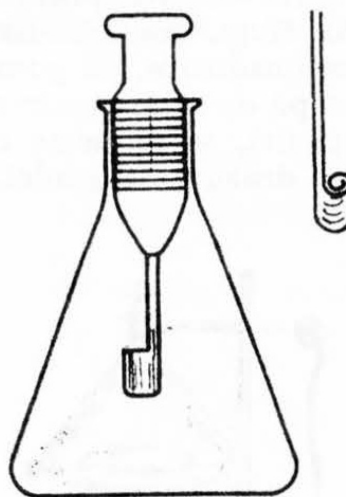


Fig.31. — Flacon de ardere a substanţelor organice în oxigen.

Pentru distrugerea substanţelor organice care conţin sulf sau halogeni, în vederea dozării lor, *se ard în atmosferă de oxigen.* Combustia cu oxigen se poate face într-un flacon conic (750—1000 cm^3) din sticlă rezistentă, cu dop rodat de care este fixată prin sudare o vergea de sticlă, la capătul celălalt avînd sudat un coşuleţ de sită de platină (fig. 31). În coşuleţ se introduce proba cîntărită, învelită într-o bucăţică de hîrtie de filtru cantitativă (fără cenuşă). În flacon se introduce apă oxigenată, cînd urmează să se dozeze sulful, sau şi hidroxid de sodiu pur, cînd se vor determina halogenii.

I.12. Evaporarea soluţiilor

Pentru efectuarea unei analize cantitative gravimetrice, adeseori este necesar să se micşoreze volumul soluţiilor devenite prea mari prin spălări la separarea elementelor sau chiar să se evapore pînă la uscare unele soluţii, de exemplu la insolubilizarea silicei, la îndepărtarea totală a acidului azotic după dizolvarea unui aliaj etc.

Aceste evaporări trebuie făcute cu atenţie, evitînd pierderile prin stropire, mai ales cînd se produce o degajare de gaze. Pentru acelaşi motiv trebuie evitată şi fierberea.

Evaporarea cea mai lentă se face pe băi de apă, cînd evaporarea se produce sub acţiunea vaporilor produşi prin fierberea apei, care se menţine în baie la nivel constant prin diferite sisteme de alimentare.

Pentru a grăbi evaporarea, soluţiile se încălzesc în capsule, care au o suprafaţă mai mare decît paharele. Paharele mai au şi dezavantajul că pereţii lor joacă rol de refrigerent încetinind evaporarea. Soluţiile alcaline nu se evaporă în capsule de sticlă sau de cuarţ care sînt atacate, ci în capsule de porţelan. Topiturile cu NaOH se pot evapora în capsule de argint sau de nichel, niciodată însă în capsule de platină. În lipsa acestor vase, soluţia se neutralizează înainte de a fi pusă la evaporare în alte vase. Capsulele trebuie să fie descoperite în timpul evaporării. Nu se acoperă cu sticle de ceas decît atît timp cît are loc o degajare de gaze (de exemplu, CO_2) însoţită de stropiri. După încetarea acestei degajări, se îndepărtează sticla de ceas după ce se spală cu ajutorul stropitorului, deasupra capsulei şi se continuă evaporarea cu capsula descoperită.

Pentru a evita căderea prafului în soluţie, atunci cînd evaporarea durează mai mult timp, deasupra capsulei se poate fixa o pîlnie de sticlă de mărime corespunzătoare, cu gura în jos (fig. 32). Tubul pîlniei poate fi legat la o trompă de apă, printr-un tub de cauciuc. Absorbind vaporii de deasupra capsulei, se grăbeşte evaporarea. În locul pîlniei se poate fixa pe un stativ, deasupra capsulei, o sticlă de ceas mare sau o foaie de hîrtie de filtru.

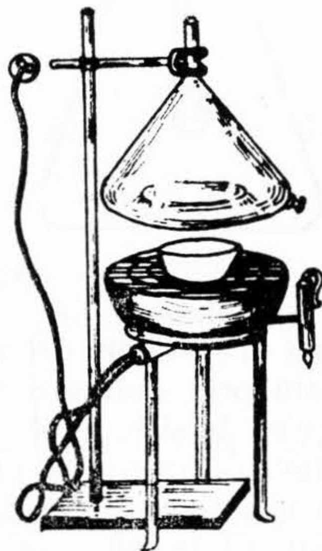


Fig. 32. — Evaporarea soluţiilor pe baie de apă.



Fig. 33. — Baie de aer model Babo.

La evaporarea soluţiilor, cînd se ajunge la concentrarea de saturaţie, începe să se formeze la suprafaţa soluţiei o crustă cristalină, care împiedică evaporarea mai departe. Pentru a se evita acest lucru, crusta formată se sparge mereu cu ajutorul unei vergele de sticlă care se lasă apoi în capsulă.

Pentru a împiedica formarea cristalelor pe pereţii capsulei, este bine să se folosească o baie de aer model *Babo* (fig. 33), cu ajutorul căreia pereţii vasului se încălzesc deopotrivă şi împiedică urcarea şi cristalizarea substanţei.

Cantităţile mari de lichid se evaporă mai întîi prin încălzirea directă cu flacără mică sau, preferabil, se aşază deasupra unei site metalice un

triunghi îmbrăcat cu porțelan, de mărime corespunzătoare și pe triunghi se așază capsula. Încălzirea se face cu un bec de gaz prevăzut cu o ciupercă. Procedîndu-se astfel, se realizează cea mai simplă baie de aer. După ce volumul soluției a scăzut la 50—100 ml, se transvazează într-o capsulă mai mică și se evaporă mai departe pe o baie de apă. Spre sfîrșit se agită mereu cu vergea de sticlă, deoarece aproape de uscare, din cauza crustei cristaline, se pot produce împroșcări ce cauzează pierderi.

Înainte de evaporarea acidului sulfuric sau de volatilizarea sărurilor de amoniu, soluțiile respective se vor evapora pe baie de vapori pînă la eliminarea totală a apei în primul caz, sau pînă la uscare, în al doilea caz. Numai după aceea se vor trece pe baie de aer, unde încălzirea se face treptat, pentru a se evita împroșcarea sau topirea. Evaporarea soluțiilor cu acizi volatili (HCl, HNO_3 etc.) și îndepărtarea sărurilor de amoniu și a acidului sulfuric se vor face sub nișe cu tiraj bun.

Rareori, de exemplu, în cazul substanțelor higroscopice, este necesar să se facă evaporarea într-un curent oarecare de gaz, folosind în acest scop diferite dispozitive.

Lichidele ușor inflamabile (eter, CS_2 etc.) nu se vor evapora în apropierea flăcărilor de gaz, ci evaporarea lor se va face pe plăci sau băi încălzite electric.

II. Metode analitice chimice gravimetrice

II.1. Natura reacţiilor chimice folosite în analiza cantitativă

Reacţiile chimice care au loc în soluţii apoase, utilizate în chimia analitică, sînt, în general, reacţii între electroliţi. Electroliţii sînt substanţe, care în soluţie se disociază mai mult sau mai puţin în ioni. După *gradul de disociere* se disting *electroliţi tari*, adică mult disociaţi şi *electroliţi slabi* puţin disociaţi în ioni.

Gradul de disociere (α) este raportul dintre numărul de molecule disociate (N') şi numărul total de molecule (N) dizolvate, ale aceluiaşi electrolit, adică:

$$\alpha = \frac{N'_{\text{disoc}}}{N_{\text{total}}}.$$

Gradul de disociere se exprimă în fracţiuni zecimale sau în procente. Cînd substanţa dizolvată este complet disociată în ioni, atunci $\alpha = 1$ sau $\alpha = 100\%$. Electroliţii tari au grad de disociere mare, chiar la concentraţii mari; electroliţii slabi au grad de disociere mic la concentraţii mari, dar creşte foarte mult cu diluarea. La electroliţii slabi, $\alpha < 0{,}01$ sau $\alpha < 1\%$.

Disocierea electrolitică este un fenomen reversibil ce duce la o stare de echilibru. De exemplu:



$$BA \rightleftarrows B^+ + A^-$$

în care A^- este anionul şi B^+ cationul, iar la starea de echilibru se poate aplica legea acţiunii maselor:

$$K = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]}.$$

În acest caz, constanta de echilibru K se numeşte *constanta de disociere*. Valoarea numerică a constantei de disociere este o măsură a tăriei unui electrolit: cu cît valoarea lui K este mai mare, cu atît electrolitul se disociază mai puternic.

Disocierea unui electrolit este cu atît mai avansată cu cît constanta dielectrică a solventului este mai mare.

Considerînd un electrolit binar slab BA, de concentraţie c şi grad de disociere α, vom avea

$$[B^+] = [A^-] = \alpha \cdot c,$$

iar concentrația moleculelor nedisociate va fi

$$[BA] = (1 - \alpha)\cdot c$$

În acest caz pentru constanta de disociere K, se poate scrie

$$K = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} = \frac{\alpha^2\cdot c^2}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2\cdot c}{(1-\alpha)}.$$

Raportul $\frac{\alpha^2\cdot c}{(1-\alpha)}$ reprezintă *legea de diluție a lui Ostwald*. Cînd este foarte mic, numitorul $(1-\alpha)\approx 1$ se poate neglija și $K = \alpha^2\cdot c$, de unde $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$.

Prin urmare, gradul de disociere α este proporțional cu volumul soluției (pentru o soluție molară) v, deoarece $\frac{1}{c} = v$, deci rezultă că $\alpha = \sqrt{K\cdot v}$. În consecință, gradul de disociere este cu atît mai mare cu cît diluția va fi mai mare. De aici rezultă că constanta de disociere nu depinde de concentrație.

În tabela 3 se dă ca exemplu gradul de disociere și constanta de disociere a acidului acetic în funcție de concentrație.

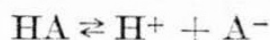
Tabela 3

Gradul și constanta de disociere a CH_3COOH în funcție de concentrație

c mol/litru	α	$K = c\cdot\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$
0,2	0,00954	$1{,}83\cdot10^{-5}$
0,1	0,0136	$1{,}87\cdot10^{-5}$
0,01	0,0419	$1{,}83\cdot10^{-5}$
0,001	0,1270	$1{,}84\cdot10^{-5}$

Deși gradul de disociere crește cu diluția, totuși constanta de disociere K rămîne practic aceeași.

După *teoria lui Arrhenius*, în soluții apoase, acizii (HA) pun în libertate ioni de hidrogen H^+, mai precis *ioni de hidroxoniu* H_3O^+, care sînt cationi, iar restul acid A^- formează anionul:



$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

Bazele (BOH) se disociază în ioni de hidroxil OH^- (anion) și ion de metal B^+(cation):



$$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$$

După teoria lui Arrhenius (1883), asupra acizilor și bazelor tari s-au emis și alte teorii, care vor fi menționate aici foarte succint.

Teoria lui Brönsted (1923). Un *acid* este o grupare chimică (moleculă, cation, anion) capabilă *să doneze un proton* altei grupări. Prin opoziţie, o *bază* este un edificiu chimic capabil *să accepte un proton*. După aceste definiţii se poate scrie:

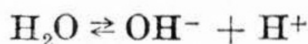


$$\text{Acid} \rightleftarrows \text{Bază} + \text{proton}; \qquad HSO_4^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + H^+;$$



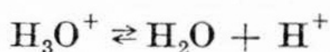
$$H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^- + H^+, \qquad NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+.$$

Aceeaşi substanţă poate să acţioneze fie ca acid, fie ca bază, după cum cedează sau primeşte un proton. Numeroase substanţe acţionează în acest mod ca *amfoliţi*. De exemplu, apa prezintă un caracter amfoter (amfiprotic):

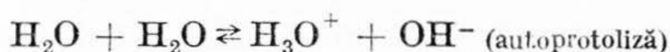


$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$

acid bază proton



$$H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H^+$$



sau $$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \text{ (autoprotoliză)}$$

acid_1 bază_2 acid_2 bază_1

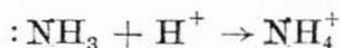
Teoria lui G.N. Lewis (1923). În acelaşi timp cu Brönsted, Lewis a dat următoarele definiţii:

Acizii sînt substanţe care pot să accepte o pereche de electroni neparticipanţi de la un alt atom sau grupare de atomi. Astfel se formează o legătură covalentă (donor-acceptor).

Bazele sînt substanţele care pot să cedeze o pereche de electroni neparticipanţi.

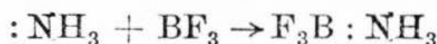
După Lewis, numeroase reacţii sînt reacţii acido-bazice, în special care au loc la formarea complecşilor, iar definirea bazelor este identică cu cea a lui Brönsted.

„Acizii-Lewis" prezintă aceleaşi proprietăţi ca şi hidrogen-acizii (Arrhenius, Brönsted). Ei pot să neutralizeze bazele, să înlocuiască acizii slabi din sărurile lor, provoacă virajul indicatorilor, acţionează în cataliza acidă ş.a. De exemplu, după Lewis, trifluorura de bor BF_3 este un acid puternic, H^+ este un acid, NH_3 o bază etc.



$$:NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

bază acid



$$:NH_3 + BF_3 \rightarrow F_3B:NH_3$$

M. Ussanovici (1939) a dezvoltat o teorie care are o utilizare cu totul generală şi a dat următoarele definiţii:

Acizii sînt substanţe care *separă protoni*, respectiv oricare alţi cationi sau care *pot alătura electroni* sau oricare anioni.

Bazele sînt substanţe care *pot alătura protoni*, respectiv alţi cationi, sau *pot separa electroni*, respectiv oricare anioni.

Definiţiile lui Ussanovici cuprind toate reacţiile acido-bazice, inclusiv cele prin care se formează combinaţii complexe.

În majoritatea cazurilor, reacţiile care au loc între electroliţi, în soluţii apoase, sînt reacţii de dublu schimb şi se pot distinge mai multe tipuri de reacţii :

1. *Reacţii cu schimb de protoni* sau reacţii *acido-bazice* în care se schimbă protoni, deosebindu-se :

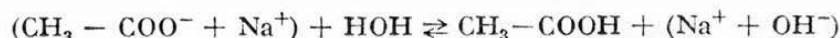
a. *Reacţii de neutralizare,* de exemplu :



$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

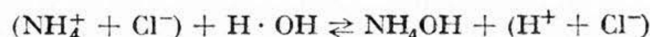
În această reacţie rezultă o sare cu caracter neutru şi apa foarte puţin disociată în ioni. Cînd acidul şi baza sînt tari (exemplul dat), reacţia este totală.

b. *Reacţie de hidroliză* este o reacţie reversibilă, de exemplu :



$$(CH_3 - COO^- + Na^+) + HOH \rightleftarrows CH_3-COOH + (Na^+ + OH^-)$$

în care se formează un acid slab şi o bază tare ; sau



$$(NH_4^+ + Cl^-) + H \cdot OH \rightleftarrows NH_4OH + (H^+ + Cl^-)$$

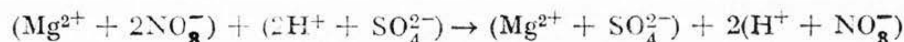
în care se formează o bază slabă şi un acid tare.

c. *Reacţii de deplasare,* de exemplu :



$$(CH_3-COO^- + Na^+) + (H^+ + ClO_4^-) \rightleftarrows CH_3 - COOH + (Na^+ + ClO_4^-)$$

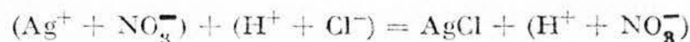
Aici, protonul acidului tare se alătură la anionul sării formînd un alt acid, dar slab ; sau



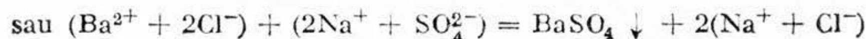
$$(Mg^{2+} + 2NO_3^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) \rightarrow (Mg^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(H^+ + NO_3^-)$$

în această reacţie s-a format tot un acid tare, dar volatil.

2. *Reacţii de precipitare* au loc cînd prin dublu schimb rezultă o combinaţie greu solubilă, un precipitat :

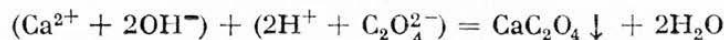


$$(Ag^+ + NO_3^-) + (H^+ + Cl^-) = AgCl + (H^+ + NO_3^-)$$



sau $(Ba^{2+} + 2Cl^-) + (2Na^+ + SO_4^{2-}) = BaSO_4 \downarrow + 2(Na^+ + Cl^-)$

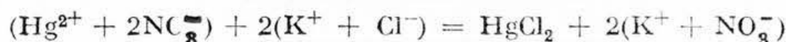
Precipitat poate să rezulte şi într-o reacţie de neutralizare :



$$(Ca^{2+} + 2OH^-) + (2H^+ + C_2O_4^{2-}) = CaC_2O_4 \downarrow + 2H_2O$$

Reacţiile de precipitare pot fi practic totale sau numai parţiale, după produsul de solubilitate a precipitatului rezultat.

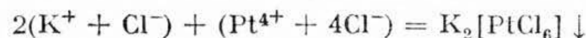
3. *Reacţii cu formare de combinaţii puţin disociate,* cum este însăşi apa, folosită ca dizolvant. Sînt puţine săruri care în soluţii apoase au un grad de disociere foarte mic. De exemplu, unele dintre sărurile de mercur ($HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Hg(SCN)_2$). Astfel :



$$(Hg^{2+} + 2NO_3^-) + 2(K^+ + Cl^-) = HgCl_2 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

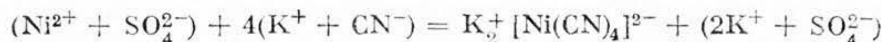
Acest fel de reacţii sînt practic totale şi numărul ionilor şi moleculelor ce rezultă este mai mic decît al celor care au intrat în reacţie, ca şi în cazul reacţiilor de precipitare.

4. *Reacţii cu formare de combinaţii complexe* sînt reacţii în care are loc schimb de ioni sau molecule, formînd combinaţii complexe, care pot fi solubile sau formează precipitate practic insolubile :

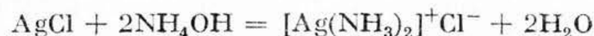


$$2(K^+ + Cl^-) + (Pt^{4+} + 4Cl^-) = K_2[PtCl_6] \downarrow$$

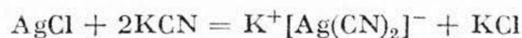
Unele precipitate formate prin reacţii de dublu schimb se dizolvă în prezenţa excesului de reactiv sau a altor reactivi, formînd complecşi solubili, care pot avea cationul complex sau anionul complex :



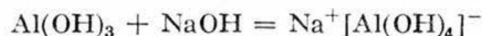
$$(Ni^{2+} + SO_4^{2-}) + 4(K^+ + CN^-) = K_2^+[Ni(CN)_4]^{2-} + (2K^+ + SO_4^{2-})$$



$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]^+Cl^- + 2H_2O$$

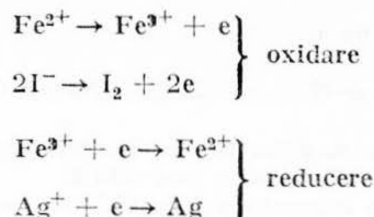


$$AgCl + 2KCN = K^+[Ag(CN)_2]^- + KCl$$



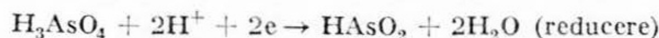
$$Al(OH)_3 + NaOH = Na^+[Al(OH)_4]^-$$

5. *Reacții cu schimb de electroni* sînt reacții de *oxido-reducere* sau *reacții redox*. Un ion este *oxidat* cînd el cedează unul sau mai mulți electroni, sau este *redus* cînd el primește unul sau mai mulți electroni :



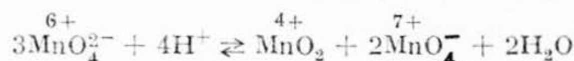
$$\left.\begin{aligned} Fe^{2+} &\rightarrow Fe^{3+} + e \\ 2I^- &\rightarrow I_2 + 2e \end{aligned}\right\} \text{oxidare}$$

$$\left.\begin{aligned} Fe^{3+} + e &\rightarrow Fe^{2+} \\ Ag^+ + e &\rightarrow Ag \end{aligned}\right\} \text{reducere}$$

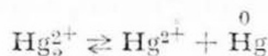


$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow HAsO_2 + 2H_2O \text{ (reducere)}$$

Tot reacții cu schimb de electroni sînt și *reacțiile autoxido-reducătoare* sau *reacții de disproporționare*, cînd schimbul de electroni are loc între atomi și molecule identice sau între atomi diferiți din aceeași moleculă. Reacțiile de disproporționare se petrec cu elementele care în combinații se află într-o treaptă de valență intermediară puțin stabilă, trecînd în mod simultan într-o treaptă de valență superioară și in una inferioară, mai stabile. De exemplu :



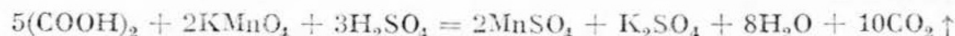
$$3\overset{6+}{Mn}O_4^{2-} + 4H^+ \rightleftarrows \overset{4+}{Mn}O_2 + 2\overset{7+}{Mn}O_4^- + 2H_2O$$



$$Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+} + \overset{0}{Hg}$$

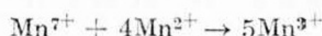
Există încă multe alte reacții, cum ar fi : reacții induse, reacții catalitice, reacții de adsorbție sau de schimb ionic, pe schimbători de ioni (rășini etc.), reacții de extracții etc.

6. *Reacții induse*. În general reacțiile dintre ioni sînt foarte rapide, unele instantanee. La reacțiile reversibile sau chiar la unele reacții totale, viteza de reacție este mică sau chiar foarte mică. De exemplu, reacția totală :



$$5(COOH)_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$$

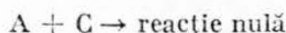
La început și la rece, această reacție are loc foarte încet, dar după oarecare timp, dacă se mai adaugă $KMnO_4$, el se decolorează foarte repede, mai ales la cald. Cu timpul are loc reacția :



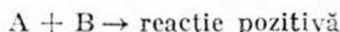
$$Mn^{7+} + 4Mn^{2+} \rightarrow 5Mn^{3+}$$

aceasta *induce* reacția de mai sus, care nu are loc decît după formarea în soluție a ionilor Mn^{2+} *perioada de incubație*. Ionii de Mn^{3+} oxidează acidul oxalic, reducîndu-se la Mn^{2+}.

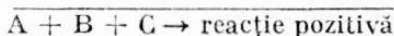
O schemă generală a unei reacții induse se poate reprezenta astfel :



$$A + C \rightarrow \text{reacție nulă}$$



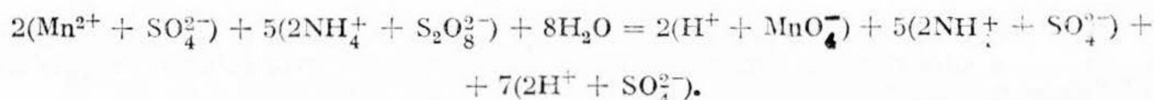
$$A + B \rightarrow \text{reacție pozitivă}$$



$$\overline{A + B + C \rightarrow \text{reacție pozitivă}}$$

Se consideră că reacțiile de oxido-reducere sînt reacții induse, dar nu și invers.

7. *Reacții catalitice* sînt reacțiile care își modifică viteza prin prezența unei substanțe, numită *catalizator*, care nu se consumă în reacție. De exemplu, oxidarea Mn^{2+} la Mn^{7+} cu persulfat de amoniu în mediu acid are loc numai în prezența ionilor de argint ($Ag^+ + NO_3^-$) care joacă rol de catalizator :



$$2(Mn^{2+} + SO_4^{2-}) + 5(2NH_4^+ + S_2O_8^{2-}) + 8H_2O = 2(H^+ + MnO_4^-) + 5(2NH_4^+ + SO_4^{2-}) +$$
$$+ 7(2H^+ + SO_4^{2-}).$$

În practica analizei chimice cantitative, aceste diferite feluri de reacții sînt folosite fie pentru dozarea elementelor pe cale chimică sau fizico-chimică, fie pentru separarea anumitor ioni sau pentru a elimina acțiunea jenantă în mersul analizei a unui oarecare alt ion.

Vom trata mai întîi metodele analitice chimice, corespunzînd oarecum stărilor de agregare ale substanțelor, adică metodele gravimetrice, volumetrice și analiza de gaze, urmate de metodele fizico-chimice.

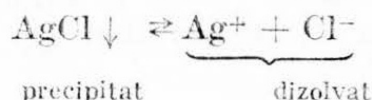
II.2. Analiza gravimetrică Noțiuni teoretice și practice

II.2.1. Produsul de solubilitate

Problema principală care se pune în chimia analitică gravimetrică este de a separa cantitativ un anumit ion dintr-o soluție. Această problemă se rezolvă prin adăugarea unui reactiv care conține un ion de semn contrar; acesta dă cu ionul de separat o combinație insolubilă numită *precipitat*, care se depune. Deci, prin *precipitare* se înțelege transformarea unei substanțe solubile într-o altă combinație insolubilă care poate fi separată din soluție prin filtrare. În acest scop trebuie ca precipitarea să fie cantitativă dar, după cum se știe, nici o combinație nu este absolut insolubilă, iar *W. Ostwald* a arătat că nici o precipitare nu este completă. Precipitarea este precedată de o stare de suprasaturație, iar după precipitare, soluția saturată este în echilibru cu substanța precipitată. În consecință în timpul precipitării se urmărește realizarea condițiilor în care precipitatul se dizolvă cît mai puțin.

În soluții apoase, acea mică parte de precipitat care se dizolvă este, în general, disociată electrolitic. Atunci în soluție se vor afla concomitent: substanța solidă sau precipitatul și o foarte mică parte din precipitat dizolvat și disociat în ioni.

De exemplu:



$$\underset{\text{precipitat}}{AgCl\downarrow} \rightleftarrows \underbrace{Ag^+ + Cl^-}_{\text{dizolvat}}$$

În aceste condiții se stabilește un echilibru între substanța solidă și partea de substanță dizolvată și disociată. Acest echilibru se supune legii acțiunii maselor:

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} = K. \qquad (1)$$

Soluția unei substanțe dizolvate și aflată în contact cu substanța solidă este saturată la o temperatură dată; după aceea, în exemplul ales, concentrația [AgCl] dizolvate este constantă și în consecință se poate scrie:

$$[Ag^+][Cl^-] = K[AgCl] = PS_{AgCl} = \text{constant}. \qquad (2)$$

Deci, *va exista echilibru* între precipitat și soluția care se găsește deasupra lui, *atunci cînd produsul concentrațiilor celor doi ioni*, în care se poate disocia cantitatea de precipitat dizolvat, *va avea o valoare determinată*. Ostwald a numit această nouă constantă *produs de solubilitate*, notat *PS*. Produsul de solubilitate este constant la o temperatură dată.

Deoarece solubilitatea clorurii de argint în apă este foarte mică, 0,00179 g la litru, se poate considera că această cantitate este total diso-

ciată în ioni şi, deci, se poate scrie că fiecare ion are aceeași concentrație ca şi AgCl dizolvată, adică:

$$\underset{\text{dizolvată}}{[AgCl]} = [Ag^+] = [Cl^-]$$

deoarece, pentru fiecare moleculă de clorură de argint se formează cîte un ion de Ag^+ şi un ion de Cl^-.

Împărțind cantitatea de AgCl dizolvată într-un litru de apă cu greutatea moleculară a AgCl (egală cu 143,34), se obține concentrația molară:

$$[AgCl] = [Ag^+] = [Cl^-] = \frac{0,00179}{143,34} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l},$$

iar produsul de solubilitate va fi:

$$PS_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = (1,25 \cdot 10^{-5})(1,25 \cdot 10^{-5}) = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Produsul de solubilitate al electroliților de forma B_nA_m, ce dau ioni polivalenți, se obțin din relația generalizată:

$$[B^{x+}]^n \cdot [A^{y-}]^m = PS_{B_nA_m} \quad (3)$$

x şi y fiind valențele cationului (**B**ază) şi anionului (**A**cid).

Concentrațiile ionilor în care se disociază precipitatul dizolvat vor fi respectiv:

$$[B^{x+}] = n \cdot c \text{ şi } [A^{y-}] = mc \quad (4)$$

făcînd înlocuirea în expresia produsului de solubilitate rezultă:

$$PS_{(B_nA_m)} = (nc)^n \cdot (mc)^m = n^n \cdot m^m \cdot c^{n+m}, \quad (5)$$

de unde

$$c = \sqrt[n+m]{\frac{PS_{(B_nA_m)}}{n^n \cdot m^m}} \text{ moli/l} \quad (6)$$

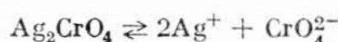
Prin această relație se poate calcula concentrația molară a soluției saturate a unui electrolit greu solubil, dacă se cunoaşte valoarea produsului de solubilitate.

Prin multiplicarea lui c, calculat astfel, cu masa moleculară se obține solubilitatea în g/l.

De exemplu, se va calcula produsul de solubilitate al cromatului de argint. Se ştie că 0,043 g Ag_2CrO_4 se dizolvă într-un litru de apă la temperatura camerei şi că masa moleculară a cromatului de argint este 331,77. Concentrația molară a cromatului de argint va fi:

$$c = [Ag_2CrO_4] = \frac{0,043}{331,77} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}.$$

Molecula de cromat de argint se disociază în ioni după schema :



$$Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

Prin urmare, concentraţia ionului CrO_4^{2-} este egală cu solubilitatea moleculară a sării, iar concentraţia ionului Ag^+ este de două ori mai mare, deoarece dintr-o moleculă de sare se formează doi ioni de argint, se obţine :

$$[CrO_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-4} = c,$$

iar

$$[Ag^+] = 2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-4} = 2,6 \cdot 10^{-4} = 2c.$$

În consecinţă, produsul de solubilitate al cromatului de argint va fi :

$$PS_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2,6 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (1,3 \cdot 10^{-4}) = 8,8 \cdot 10^{-12}$$

sau :

$$PS_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2c)^2 \cdot (c) = 4c^3,$$

de unde :

$$CrO_4^{2-} = c = \sqrt[3]{\frac{PS_{Ag_2CrO_4}}{4}}, \quad \text{iar} \quad [Ag^+] = 2c = 2\sqrt[3]{\frac{PS_{Ag_2CrO_4}}{4}} = \sqrt[3]{2PS_{Ag_2CrO_4}} \cdot$$

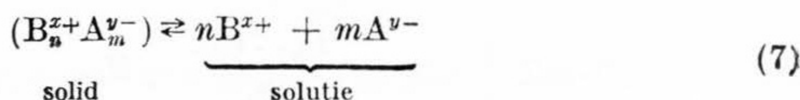
Prin urmare, cunoscînd produsul de solubilitate se poate calcula concentraţia molară a soluţiei sale saturate, adică *solubilitatea* acelei sări. Pentru cromatul de argint :

$$[Ag_2CrO_4] = [CrO_4^{2-}] = c = \sqrt[3]{\frac{8,8 \cdot 10^{-12}}{4}} = \sqrt[3]{2,2 \cdot 10^{-12}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

Multiplicînd această valoare cu masa moleculară a Ag_2CrO_4 se va obţine solubilitatea lui în g/l :

$$(1,3 \cdot 10^{-4})(331,77) = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ g/l.}$$

În soluţia saturată a unui electrolit greu solubil există echilibrul :



$$\underset{\text{solid}}{(B_n^{x+}A_m^{y-})} \rightleftarrows \underbrace{nB^{x+} + mA^{y-}}_{\text{soluţie}} \qquad (7)$$

Dar atît cationii cît şi anionii care există în soluţie, nu participă numai la echilibrele de precipitare, ci pot lua parte la reacţii secundare, astfel că, în realitate, concentraţia totală a ionilor respectivi este suma concentraţiilor tuturor speciilor ce pot apărea la starea de echilibru. De exemplu, ionii B^{x+} pot reacţiona cu unii anioni străini prezenţi în soluţie, formînd specii corespunzătoare. În acest caz în expresia PS, concentraţia B^{x+} se va înlocui cu concentraţia totală, reprezentată astfel :

$$C_{B^{x+}} = [B^{x+}] + [BY^{(x-1)+}] + [BY_2^{(x-2)+}] + \ldots + [BY_n] + [BY_{n+1}^-] + \ldots \qquad (8)$$

În acelaşi mod, anionul A^{y-}, care provine de la acidul H_yA, poate să existe în soluţie sub diferite forme şi concentraţia totală a tuturor acestor specii va fi :

$$C_{A^{y-}} = [A^{y-}] + [HA^{(y-1)-}] + [H_2A^{(y-2)-}] + \ldots + [H_yA], \qquad (9)$$

iar expresia *produsului de solubilitate „efectiv"*, devine:

$$PS_{(B_nA_m)} = (C_{B^{x+}})^n \cdot (C_{A^{y-}})^m. \tag{10}$$

Aceasta este expresia generalizată a produsului de solubilitate, sau *produsul de solubilitate efectiv*, ținînd seamă de toate speciile de ioni ce se pot găsi în soluție la starea de echilibru la o temperatură dată.

II.2.2. Activitate. Coeficientul de activitate

Legea acțiunii maselor nu se aplică riguros în cazul electroliților tari, practic total disociați, pentru faptul că ea nu ține seama de influența reciprocă exercitată de sarcinile electrice ale ionilor. În realitate, în soluția unui electrolit total disociat, ionii liberi, datorită sarcinilor lor electrice contrare, se atrag reciproc, rezultînd astfel o frînare în mișcarea lor liberă, fără ca, totuși, să aibă loc o formare de molecule neutre. Din această cauză însă, numărul ionilor liberi din soluție se micșorează și de aceea s-a simțit nevoia introducerii în calcule a unui factor de corecție.

Dacă se aplică legea acțiunii maselor la soluțiile de electroliți tari de concentrații ca 0,001 molare (sau la soluții mai concentrate ca 0,1 molare de electroliți slabi), atunci în loc de concentrațiile ionilor prezenți, trebuie să se ia în considerare produsul dintre concentrație și un factor de corecție f_a, numit după propunerea lui G.N. Lewis, *coeficient de activitate*. Dacă C este concentrația reală a ionului, atunci $C \cdot f_a = a$. Mărimea a se numește *activitate*. Factorul f_a este mai mic decît unitatea.

Considerînd un electrolit slab de forma:



$$BA \rightleftarrows B^+ + A^-$$

și aplicînd legea acțiunii maselor, pentru o soluție suficient de diluată, la starea de echilibru se obține relația:

$$\frac{C_{B^+} \cdot C_{A^-}}{C_{BA}} = K_c, \tag{11}$$

în care C este concentrația determinată analitic.

Produsul de solubilitate dedus din această relație (11), fără a ține seamă de coeficienții de activitate ai ionilor, se numește, mai exact, ***produs de solubilitate aparent.*** Pentru soluții mai concentrate ale unui electrolit slab, ca și pentru soluții nu prea diluate ale unui electrolit tare, trebuie să intervină *coeficientul de activitate*, și atunci se poate scrie:

$$\frac{a_{B^+} \cdot a_{A^-}}{C_{BA}} = K_a, \tag{12}$$

în care $a = C \cdot f_a$. La o temperatură dată, *coeficientul de activitate f_a scade* cînd *concentrația și sarcina ionilor* care se găsesc în soluție, *cresc*.

Odată cu creșterea diluării soluției, activitatea a tinde către C (*concentrația potențială* sau *concentrația chimică*), iar valoarea numerică a coefi-

cientului de activitate f_a tinde către unitate. Deci cînd concentrația ionilor scade, coeficientul de activitate se mărește și pentru diluarea infinită (zero), f_a atinge *valoarea limită 1.*

De exemplu, într-o soluție 0,01 molară de $BaCl_2$, pentru Ba^{2+}, $f_a = 0,50$ și pentru Cl^-, $f_a = 0,86$. Dacă se mărește concentrația ionilor de Cl^- prin adăugare la soluție 0,1 mol KCl, atunci coeficienții de activitate ai ionilor clorurii de bariu scad, ajungînd la $f_a = 0,10$ pentru Ba^{2+} și $f_a = 0,79$ pentru Cl^-. În această din urmă soluție, concentrația ionilor de bariu nu mai poate fi introdusă în relația acțiunii maselor cu valoarea ei adevărată de 0,01 moli, ci cu valoarea corectată de $0,01 \times 0,1 = 0,001$.

Activitatea tuturor ionilor din soluția saturată a unui electrolit *este constantă la o temperatură dată.* Atît timp cît produsul de solubilitate nu este atins, lichidul dizolvă din precipitat. Pentru sărurile foarte greu solubile, cum este și $BaSO_4$, coeficientul de activitate f_a este foarte puțin diferit de 1 și deci, constanta K_a din formula (12) poate fi considerată, în primă aproximație, egală cu K_c din formula (11) sau cu *PS*, adică produsul de solubilitate după Ostwald, sau ***produsul de solubilitate aparent.*** Aceasta cînd la soluție se adaugă numai un mic exces de reactiv precipitant.

Un mare exces de reactiv precipitant, cînd acesta este un electrolit tare, are o acțiune dizolvantă asupra precipitatului. Această acțiune este cu atît mai mare, cu cît electrolitul adăugat nu are nici un ion comun cu precipitatul. Aceasta se datorește faptului, că prin adaosul unui ion străin, se micșorează coeficientul de activitate f_a, iar pentru a ajunge la saturarea ionului dizolvat, se dizolvă o anumită cantitate din precipitat, deoarece activitatea trebuie să rămînă constantă. Dizolvarea precipitatului este cu atît mai acentuată, cu cît valența ionului adăugat este mai mare, însă totdeauna se stabilește un echilibru între concentrația C și micșorarea coeficientului de activitate f_a.

Coeficientul de activitate f_a al unui electrolit dat depinde de cîmpul electric total al soluției, adică de așa-numita *tărie ionică* sau *forță ionică* a soluției, care se definește ca ***semisuma produselor concentrațiilor tuturor ionilor din soluție și sarcina lor la pătrat***, adică:

$$J = \frac{1}{2}(n_1^2 \cdot C_1 + n_2^2 \cdot C_2 + n_3^2 \cdot C_3 + \ldots) = \frac{1}{2}\,\Sigma n_i^2 \cdot C_i, \qquad (13)$$

în care $n_1, n_2, n_3, \ldots$ reprezintă sarcinile diferiților ioni, iar $C_1, C_2, C_3, \ldots$ concentrațiile corespunzătoare.

De exemplu, să se calculeze tăria ionică a unei soluții ce conține 0,2 moli K_2SO_4, 0,05 moli $CuCl_2$, considerînd sărurile total disociate:

$$J = \frac{1}{2}(2 \cdot 0,2 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2 + 0,05 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,05 \cdot 1^2) = \frac{1,5}{2} = 0,75.$$

La o valoare constantă a *tăriei ionice*, coeficientul f_a al unui ion rămîne constant, indiferent de natura celorlalți electroliți aflați în soluție. Solubilitatea crește cu valența ionilor și cu concentrația lor.

Totuși la creșterea concentrației apare un moment cînd valoarea numerică a lui f_a trece printr-un minim, după care începe să crească,

astfel încît la concentrații mari poate depăși valoarea limită 1 (fig. 34). La concentrații medii activitatea a, respectiv f_a, descrește datorită micșorării mobilității ionilor, micșorare atribuită atracției electrostatice a

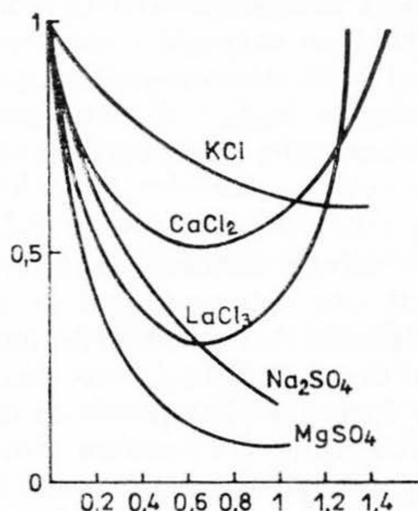


Fig. 34. — Variația f_a a diferiților elecroliți în funcție de concentrație.

ionilor de semn contrar, care întrece acțiunea de respingere a ionilor de același semn. La concentrații mari însă, predomină forțele de repulsie și, totodată, prin mărirea concentrației electrolitului, procesul de hidratare (solvatare) va antrena un număr din ce în ce mai mare din moleculele dizolvantului, micșorînd astfel acțiunea inițială care împiedicase apropierea ionilor de semn contrar. Prin urmare, în acest caz, activitatea dizolvantului va depăși pe cea a concentrației și implicit f_a va deveni mai mare decît unitatea. Pe baza teoriei dezvoltate de *P. Debye* și *E. Hückel*, acești coeficienți de corecție se pot calcula pe baza anumitor date experimentale.

Atracția dintre ioni influențează și alte fenomene, de exemplu, presiunea osmotică și conductibilitatea electrică. Valorile P pentru presiunea osmotică și conductibilitatea moleculară λ la soluții de electroliți tari și mijlocii sînt mai mici decît ar corespunde concentrației calculate a ionilor. De aceea

$$P_{măsurat} = f_o \cdot P_{calculat} \quad \text{și} \quad \lambda_{măsurat} = f_l \cdot \lambda_{calculat},$$

în care f_o = coeficientul osmotic și f_l = coeficientul de conductibilitate. f_a, f_o și f_l, în general, nu sînt egali, dar toți sînt mai mici decît 1 și tind spre valoarea limită 1.

La elaborarea metodelor teoretice de calcul, Debye și Hückel au ținut seamă de interacțiunile ionilor din soluție, dependente de legea lui Coulomb și legea de distribuție a lui Boltzmann; au introdus un nou parametru a, care reprezintă distanța medie posibilă de apropiere a ionilor cu sarcini contrare. La completarea ulterioară a teoriei electroliților tari s-a ținut seamă și de alți factori (hidratare, constanta dielectrică a dizolvantului, modificările activității apei etc.), asupra cărora nu stăruim aici și recomandăm cărțile de chimie fizică.

În conformitate cu teoria lui Debye și Hückel, coeficientul de activitate al unui ion, la 20°, în soluție apoasă este dat de relația :

$$\lg f_i = -0{,}507\, n_i^2 \cdot \sqrt{J}, \qquad (14)$$

în care n_i este sarcina ionului, iar J este tăria ionică. Coeficientul 0,507 este o constantă rezultată prin includerea diferitelor constante menţionate mai sus, temperatura absolută precum şi factorul de transformare a logaritmilor naturali în logaritmi zecimali. Formula (14) este o formulă de aproximaţie, care poate fi folosită cînd concentraţia $c \leq 0{,}01$.

Coeficientul de activitate mediu ($f\pm$) al electroliţilor aflaţi în soluţie se poate calcula cu ajutorul relaţiei :

$$\lg f_{\pm} = -0{,}5 \cdot n^{+} \cdot n^{-} \sqrt{J}. \qquad (15)$$

— De exemplu, să se calculeze coeficientul mediu de activitate al unei soluţii de $BaCl_2$ de concentraţie 0,01 molară. Aici avem $[Ba^{2+}] = c$, iar $[Cl^-] = 2c$ sau $[Ba^{2+}] = 0{,}01$ şi $[Cl^-] = 0{,}02$.

Se calculează mai întîi tăria ionică :

$$J = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}02 \cdot 1^2) = 0{,}03 \qquad \sqrt{J} = 0{,}17$$

$$\lg f_{Cl^-} = -0{,}5 \cdot 1^2 \cdot 0{,}17 = -0{,}085 \qquad f_{Cl^-} = 0{,}81$$

$$\lg f_{Ba^{2+}} = -0{,}5 \cdot 2^2 \cdot 0{,}17 = -0{,}34 \qquad f_{Ba^{2+}} = 0{,}43$$

$$\lg f_{\pm} = -0{,}5 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 0{,}17 = -0{,}17 \qquad f_{\pm} = 0{,}67$$

$$c = \sqrt[3]{(0{,}02)^2 \cdot (0{,}01)} = 0{,}0158 ; \qquad a_{\pm} = f_{\pm} \cdot c = 0{,}01$$

— Să se calculeze activitatea HCl într-o soluţie de 0,01 mol HCl care conţine 0,01 mol $ZnCl_2$:

$$[H^+] = 0{,}01 \quad [Zn^{2+}] = 0{,}01 \quad [Cl^-] = 0{,}03$$

$$J = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}03 \cdot 1^2) = 0{,}04 \qquad \sqrt{J} = 0{,}2$$

$$\lg f_{Cl^-} = -0{,}5 \cdot 1^2 \cdot 0{,}2 = -0{,}1 \qquad f_{Cl^-} = 0{,}80 = f_{H^+} = f_{\pm}$$

$$c_{\pm} = \sqrt{0{,}01 \cdot 0{,}03} = 0{,}017 \qquad a_{\pm} = 0{,}017 \cdot 0{,}8 = 0{,}0136$$

Tabela 4

Factorii de activitate în funcţie de tăria ionică a soluţiilor

Teoria ionică	0	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$
Ioni monovalenţi	1	1,97	0,95	0,93	0,90	0,81	0,76	0,70
Ioni bivalenţi	1	0,87	0,82	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
Ioni trivalenţi	1	0,73	0,64	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04
Ioni tetravalenţi	1	0,56	0,45	0,30	0,19	0,04	0,01	0,003

Pentru soluţiile cu tărie ionică mai mică decît 0,2, factorii de activitate ai ionilor care au aceeaşi sarcină sînt aproximativ egali. În tabela 4 sînt redate valorile factorilor de activitate în funcţie de tăria ionică a soluţiilor.

În cazul electroliţilor slabi, cu cît constanta de disociere este mai mică, cu atît şi concentraţia ionilor din soluţie este mai mică şi se poate con-

sidera că $f_a = 1$, deci $a = C$. În cazul electroliților tari la concentrații de aproximativ $c = 10^{-4}$ moli/l, se poate considera că $f_a = 1$.

La tării ionice moderate, teoria Debye-Hückel explică unele fenomene legate de solubilitatea precipitatelor, rezultînd unele reguli care pot fi folosite în practică. Astfel:

— Ionii cu aceeași sarcină și în același dizolvant, au coeficienți de activitate apropiați;

— Coeficienții de activitate ai unor ioni de aceeași sarcină, cresc odată cu creșterea razei ionului hidratat;

— Cu cît ionii au sarcini mai mari, în comportarea lor, se depărtează cu atît mai mult de legile ideale ale soluțiilor;

— Ionii care au tendință de a forma asociații ionice în dizolvanți cu constantă dielectrică mică, vor avea coeficienți de activitate mai apropiați de unitate decît în solvenți cu constante dielectrice mai mari, în care probabilitatea de a forma asociații ionice este redusă.

II.3. Factorii care influențează solubilitatea electroliților greu solubili

Pe baza celor expuse mai înainte, în cazul clorurii de argint, se înțelege că în soluție nu pot sta concomitent ionii Ag^+ și Cl^-, decît cel mult în cantități care satisfac relația (2). Atît timp cît concentrațiile ionilor Ag^+ și Cl^- sînt așa de mici încît produsul lor are o valoare mai mică decît produsul de solubilitate, PS_{AgCl}, clorura de argint rămîne în soluție. În momentul cînd concentrațiile acestor ioni au atins valori la care produsul lor este mai mare decît PS_{AgCl}, începe precipitarea clorurii de argint.

Cu alte cuvinte, cînd într-o soluție produsul de solubilitate al unei substanțe solide este depășit, soluția este suprasaturată cu acea substanță și ea poate precipita. În cazul cînd produsul de solubilitate al substanței solide nu este atins, lichidul dizolvă din acea substanță. Cu cît produsul de solubilitate este mai mic, cu atît substanța respectivă este mai puțin solubilă și se va precipita mai curînd din soluție. De aceea, *pentru scopuri analitice cantitative se vor alege acele reacții prin care se pot obține precipitate cu un produs de solubilitate cît mai mic posibil.*

II.3.1. Influența ionului comun

Solubilitatea unei substanțe este influențată de prezența altei substanțe străine solubile, care, după natura ei, poate să micșoreze sau să mărească solubilitatea substanței respective.

Cel mai cunoscut mijloc pentru micșorarea solubilității precipitatului unui electrolit este adăugarea unui alt electrolit solubil, care să aibă *un ion comun* cu electrolitul precipitat.

Această condiție se poate realiza, cel mai simplu, prin adăugarea unui exces chiar din reactivul precipitant. De exemplu, dacă se precipită AgCl, la dozarea ionului Ag^+ sau a ionului Cl^-, atunci se adaugă în primul caz o clorură solubilă și, în al doilea caz, o sare de argint solubilă, cum este $AgNO_3$.

Dacă la o soluție care conține ioni Cl^- se adaugă exact cantitatea echivalentă de $AgNO_3$, atunci în soluție ionii de Ag^+ și ionii de Cl^- rămîn

în concentraţiile ce corespund produsului de solubilitate a AgCl. Dacă acum se adaugă un mic exces de $AgNO_3$, atunci unul din termenii produsului şi anume concentraţia ionului Ag^+ se măreşte, iar concentraţia celuilalt ion, Cl^-, trebuie să se micşoreze pentru ca produsul lor să rămînă constant conform relaţiei (2). În consecinţă se mai precipită încă AgCl. De exemplu, dacă la soluţia saturată, în prezenţa precipitatului de AgCl se mai adaugă încă $AgNO_3$ pînă la a forma o soluţie 10^{-3} mol/l, atunci concentraţia AgCl rămasă în soluţie se micşorează; se va nota această concentraţie cu c'. Dacă se notează cu a concentraţia $AgNO_3$, atunci concentraţia Ag^+ va fi tot a, deoarece $AgNO_3$ se disociază numai în doi ioni, iar soluţia fiind foarte diluată, $AgNO_3$ este disociat total.

Concentraţia a de ioni de Ag^+ proveniţi din $AgNO_3$, se adaugă la concentraţia c' a ionilor de Ag^+ rămaşi în soluţie din AgCl şi deci trebuie să se scrie:

$$PS_{AgCl} = [Ag^+]\,[Cl^-] = (c' + a)\,(c'),$$

de unde se va scoate valoarea lui c':

$$c' = \frac{PS_{AgCl}}{c' + a} \tag{16}$$

Dar c' este foarte mic faţă de a şi, în primă aproximaţie, pentru simplificarea calculului, se poate neglija c' de la numitor. Concentraţia $AgNO_3$, deci şi concentraţia ionilor de Ag^+, fiind 10^{-3} moli, iar produsul de solubilitate, $PS_{AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$, rezultă:

$$c' = \frac{PS_{AgCl}}{a} = \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 1{,}56 \cdot 10^{-7}\ \text{mol/l},$$

în timp ce solubilitatea AgCl în apă pură este $1{,}79 \cdot 10^{-3}$ g/l, deci

$$c = [AgCl] = \frac{1{,}79 \cdot 10^{-3}}{143{,}34} = 1{,}25 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/l}.$$

Se vede că solubilitatea AgCl a scăzut de la 10^{-5} la 10^{-7} mol/l, adică a scăzut aproximativ de o sută de ori. Prin urmare, solubilitatea scade cînd în soluţie creşte concentraţia unuia dintre ionii substanţei precipitate. Maximul solubilităţii substanţei precipitate este atins numai în soluţia ei saturată în apă curată.

Dacă nu se simplifică formula de calcul prin neglijarea lui c' de la numitor (16), atunci din

$$PS_{AgCl} = (c' + a)(c'), \tag{17}$$

se obţine o ecuaţie de gradul doi:

$$c'^2 + ac' - PS_{AgCl} = 0. \tag{18}$$

Luînd în considerare că numai rădăcina pozitivă are sens, se va rezolva ecuaţia (18) în modul următor:

$$c' = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + PS_{AgCl}}. \tag{19}$$

Valorile obţinute pentru c' prin formula completă sînt de acelaşi ordin de mărime şi aproape identice cu valorile calculate prin formula simplificată. Totuşi, neglijarea lui c' de la numitorul formulei (16) nu este totdeauna permisă.

Dacă la soluţia considerată, în exemplul de mai sus, se adaugă din nou $AgNO_3$, fenomenul se repetă; totuşi concentraţia ionilor Cl^- nu devine

niciodată nulă, deoarece concentraţia ionilor de argint nu poate fi făcută niciodată infinit de mare. Cînd în soluţie se găseşte numai AgCl, din relaţia (2) se deduce:

$$[Cl^-] = \frac{PS_{AgCl}}{[Ag^+]}. \qquad (20)$$

După această relaţie, concentraţia ionilor de clor depinde în orice moment de produsul de solubilitate PS_{AgCl} şi de concentraţia ionilor de argint. Prin urmare, precipitarea teoretic cantitativă a ionilor de clor nu este posibilă deoarece, pentru valori finite ale concentraţiei ionilor de argint adăugaţi în exces, oricît de puţin s-ar dizolva clorura de argint, avînd totuşi un produs de solubilitate finit şi diferit de zero, concentraţia ionilor de clor se va menţine la o concentraţie finită mai mare decît zero,

Relaţia $[Ag^+][Cl^-] = PS_{AgCl}$ fiind de forma $x \cdot y = \text{const.}$, reprezintă, după cum se ştie din geometria analitică, o hiperbolă echilaterală. Hiperbola echilaterală nu taie axele de coordonate ($x = 0$ sau $y = 0$) decît la infinit. Prin urmare, concentraţia unui ion nu poate fi redusă pînă la zero oricît s-ar mări concentraţia celuilalt ion.

Din formula generalizată (3) se poate deduce relaţia corespunzătoare

$$[A^{y-}] = \sqrt[m]{\frac{PS_{B_nA_m}}{[B^{x+}]^n}}. \qquad (21)$$

Din cele spuse mai sus rezultă regula următoare: *precipitarea se va face totdeauna cu un mic exces din reactivul precipitant.*

Acest exces este cu atît mai mare cu cît precipitatul este mai solubil şi cu cît volumul soluţiei în care se face precipitarea este mai mare. Invers, excesul de reactiv precipitant va fi cu atît mai mic, cu cît şi produsul de solubilitate al precipitatului considerat va fi mai mic şi cu cît volumul soluţiei în care se va face precipitarea va fi mai mic. Excesul de reactiv este totuşi un balast care face mai grea spălarea precipitatului, iar în cazul separărilor, îngreunează prelucrarea soluţiei filtrate. Dar, din punct de vedere practic, este de ajuns ca în soluţie să rămînă o cantitate de precipitat mai mică decît 0,0001 g, care este sensibilitatea balanţelor analitice obişnuite.

În general, atunci cînd în metoda de dozare aleasă nu sînt indicate alte condiţii, se adaugă din reactivul precipitant aproximativ cu 10% mai mult decît este necesar pentru precipitarea ionului de dozat aflat în soluţie, sau excesul de reactiv să corespundă unei concentraţii de 0,01—0,05 mol/l.

II.3.2. Formare de complecşi solubili

Sub acţiunea unui exces mare de reactiv, precipitatul se dizolvă uneori prin formare de complecşi solubili. Ionul comun folosit ca reactiv precipitant poate forma cu ionul ce urmează să fie precipitat o serie succesivă de combinaţii complexe din care unele pot fi solubile. În aceste cazuri se observă că prin adăugarea reactivului, solubilitatea precipitatului atinge un minim la un mic exces de reactiv (efectul ionului comun), după care solubilitatea creşte, datorită formării cu ionul comun a unor complecşi solubili (efect de complexare).

De exemplu, la precipitarea ionilor de Ag^+ cu o soluţie de NaCl, excesul de reactiv prea mare provoacă solubilizarea AgCl prin formarea ionului complex $[AgCl_2]^-$ solubil. Din tabela 5 se vede că, la început, într-adevăr se micşorează concentraţia ionilor de Ag^+ din soluţie, dar pe măsură ce creşte cantitatea de NaCl sau HCl adăugată, solubilitatea AgCl creşte repede şi este mai mare în exces de NaCl decît în exces de HCl.

În general toţi anionii pot fi agenţi de complexare, dar anionii cu rază mare şi sarcină mare au o capacitate mărită de a forma complecşi.

Tabela 5

Solubilitatea AgCl în funcţie de natura şi concentraţia electrolitului precipitant

Concentraţia NaCl (mol/l)	0	$4 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-3}$	$35 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-1}$	1,9	2,9
Solubilitatea AgCl (mol/l)	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$	$0{,}7 \cdot 10^{-6}$	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	$17 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-5}$	$39 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-3}$

Concentraţia HCl (mol/l)	0	0,27	1,36	2,73
Solubilitatea AgCl (mol/l)	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$

Diferiţi *agenţi de complexare străini* (liganzi) adăugaţi soluţiei pot forma complecşi stabili cu unul dintre ionii precipitatului şi în consecinţă concentraţia ionului respectiv scade, mărind solubilitatea precipitatului. În aceste cazuri, solubilitatea unui precipitat este determinată atît de valoarea produsului său de solubilitate cît şi de stabilitatea complexului format.

În analiza gravimetrică se folosesc numeroşi reactivi anorganici sau şi organici, care pot forma complecşi cu ionul de dozat. Pentru aprecierea capacităţii de complexare a unui reactiv, se determină solubilitatea unui precipitat greu solubil în prezenţa acelui reactiv, agent de complexare.

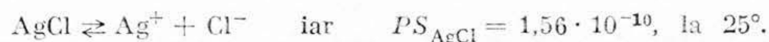
În prezenţa unui ligand care poate forma complecşi cu unul dintre ionii precipitatului, se va dizolva mai mult din precipitatul care va avea produsul de solubilitate mai mare şi cu atît mai uşor cu cît şi concentraţia ligandului va fi mai mare. Concentraţia mai mare a ligandului împiedică disocierea complexului format şi echilibrul se deplasează spre formarea complexului solubil mai stabil.

Cu cît constanta de stabilitate a complexului format este mai mare, cu atît mai mult se va dizolva şi precipitatul. De exemplu, solubilitatea AgCl este mai mare în soluţie de cianură alcalină decît în soluţie de amoniac, deoarece constanta de stabilitate a complexului cu cianură, $K_{[Ag(CN)_2]^-} = 1 \cdot 10^{21}$, este mai mare decît constanta de stabilitate a complexului respectiv amoniacal, $K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 1{,}5 \cdot 10^7$. De aceea ionii CN^- împiedică total precipitarea Ag^+ sub formă de halogenuri (AgCl, AgBr, AgI), în timp ce amoniacul împiedică total numai precipitarea AgCl, parţial a AgBr, dar lasă să se formeze AgI. Aici joacă rol şi produsele lor de solubilitate, care sînt din ce în ce mai mici: $PS_{AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$; $PS_{AgBr} = 7{,}7 \cdot 10^{-13}$ şi $PS_{AgI} = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$, la 25°.

În mersul analizei chimice, agenţii complexanţi străini (fără ion comun) sînt utilizaţi în special în cazul separării a doi sau mai mulţi ioni în amestec. În acest caz, liganzii maschează şi menţin în soluţie unii dintre

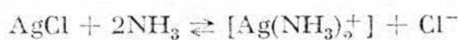
ioni sub formă de complecși solubili și de aceea uneori este necesar să se calculeze concentrația minimă a ligandului pentru a menține în soluție o anumită cantitate de precipitat.

De exemplu, să se calculeze concentrația de amoniac necesară pentru a menține în soluție $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ moli/l AgCl. În soluția saturată de clorură de argint, la starea de echilibru



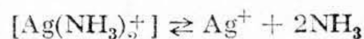
$$AgCl \rightleftarrows Ag^{+} + Cl^{-} \quad \text{iar} \quad PS_{AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}, \text{ la } 25°.$$

Reacția dintre amoniac și clorura de argint este :



$$AgCl + 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2^{+}] + Cl^{-}$$

Constanta de instabilitate a complexului se deduce din reacția sa de disociere :



$$[Ag(NH_3)_2^{+}] \rightleftarrows Ag^{+} + 2NH_3$$

atunci

$$K_{inst.} = \frac{[Ag^{+}][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^{+}]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8},$$

de unde rezultă concentrația amoniacului :

$$[NH_3] = \sqrt{\frac{6{,}8 \cdot 10^{-8}\,[Ag(NH_3)_2^{+}]}{[Ag^{+}]}}\,.$$

La echilibru, concentrația $[Ag^{+}]$ este :

$$[Ag^{+}] = \frac{PS_{(AgCl)}}{[Cl^{-}]} = \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{3{,}5 \cdot 10^{-2}} = 0{,}45 \cdot 10^{-8} \text{ moli/l}$$

deoarece $[Cl^{-}] = [Ag^{+}] = [AgCl] = 3{,}5 \cdot 10^{-2}$ moli/l, iar concentrația $[Ag^{+}]$ intrat în complex la starea de echilibru, va fi :

$$[Ag(NH_3)_2^{+}] = C_{AgCl} - [Ag^{+}] = 3{,}5 \cdot 10^{-2} - 0{,}45 \cdot 10^{-8} = 3{,}5 \cdot 10^{-2}.$$

Făcînd înlocuirile respective, se obține :

$$[NH_3] = \sqrt{\frac{(6{,}8 \cdot 10^{-8})(3{,}5 \cdot 10^{-2})}{0{,}45 \cdot 10^{-8}}} = 7{,}28 \cdot 10^{-1} \text{ moli/l.}$$

De aici se vede și faptul că pentru dizolvarea AgCl trebuie o concentrație de amoniac mult mai mare decît cea calculată stoechiometric ($1Ag^{+}$: $2NH_3$). Pentru a menține în soluție aceeași cantitate de AgBr, adică $C_{AgBr} = 3{,}5 \cdot 10^{-2}$ moli/l, vor fi necesari 108 moli/l de amoniac. De aceea AgBr se dizolvă mult mai puțin în amoniac.

II.3.3. Efectul salin

Prin efectul salin se înțelege influența unui electrolit tare, format din alți ioni decît cei ai precipitatului, care nu reacționează cu precipitatul dizolvat în soluție (*electrolit inert*). Adăugarea unui electrolit tare cu ioni străini mărește solubilitatea precipitatului datorită atracției între ionii precipitatului și ionii existenți în soluție.

Pentru calcularea influenţei tăriei ionice asupra solubilităţii precipitatului, concentraţia analitică se înlocuieşte cu activitatea (concentraţia ionică efectivă), iar produsul de solubilitate se înlocuieşte cu produsul de activitate. Dacă se consideră expresia produsului de activitate (constanta produsului de solubilitate), avem:

$$KS = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \cdot f_B^m \cdot f_A^n = PS \cdot f_B^m \cdot f_A^n.$$

Dacă $f_B = f_A = f_a$, pentru ioni de aceeaşi sarcină, se poate scrie:

$$KS = PS \cdot f_a^{m+n} \text{ sau } [B]^m \cdot [A]^n = \frac{KS}{f_a^{m+n}}.$$

Dacă în loc de concentraţii se introduc solubilităţile respective, adică

$$[B]^m = mS \text{ şi } [A]^n = nS,$$

rezultă:

$$m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} = \frac{m^m \cdot n^n \cdot S_0^{m+n}}{f_a^{m+n}} \text{ sau } S = \frac{S_0}{f_a},$$

în care S este solubilitatea la tăria ionică I, iar S_0 la tăria ionică egală cu zero, adică însuşi PS. Logaritmînd şi ţinînd seamă de relaţia (14), se obţine:

$$\lg S = \lg S_0 - \lg f_a = \lg S_0 + 0{,}5 \cdot n_i^2 \cdot \sqrt{I}. \quad (22)$$

De aici se vede că, cu cît sarcinile ionilor şi tăria ionilor vor fi mai mari, cu atît va creşte şi solubilitatea precipitatului.

La analiza gravimetrică a produşilor naturali sau industriali, cînd se adaugă cantităţi mari de diferiţi reactivi (săruri, hidroxizi alcalini sau acizi) pentru dezagregare, trebuie să se ţină seamă de creşterea efectului salin care constituie şi el o sursă de erori. În aceste cazuri este necesar ca în calcule să se introducă coeficienţi de activitate corespunzători tăriei ionice.

II.3.4. Alţi factori ce pot influenţa solubilitatea precipitatului

Solubilitatea precipitatelor poate fi influenţată şi atunci cînd ionii săi din soluţie sînt antrenaţi, printr-o reacţie secundară, într-un sistem redox. Printr-o astfel de reacţie concentrarea ionilor precipitatului din soluţie scade şi pentru restabilirea echilibrului se va dizolva şi disocia o nouă cantitate de precipitat.

Reacţiile secundare oxido-reducătoare acţionează mai ales asupra ionilor care se reduc sau se oxidează mai uşor. De exemplu, ionii de sulf S^{2-} din sulfurile metalelor grele solubile se oxidează la $S(S^{2-} - 2e^- = S)$ şi sulfurile se dizolvă cu atît mai uşor în soluţii acide cu cît produsul lor de solubilitate este mai mare. Astfel, dacă FeS ($PS = 6{,}8 \cdot 10^{-18}$) şi MnS

($PS = 5{,}6 \cdot 10^{-16}$) se oxidează cu aer și se dizolvă în acid clorhidric, PbS ($PS = 6{,}8 \cdot 10^{-29}$), CdS ($PS = 3{,}6 \cdot 10^{-29}$) și CuS ($PS = 3{,}2 \cdot 10^{-45}$) se dizolvă în acid azotic la cald, iar HgS ($PS = 4 \cdot 10^{-53}$) se dizolvă numai în apă regală.

Acțiunea reacțiilor secundare redox depinde atît de potențialul redox al sistemului care se poate forma în soluție, cît și de concentrația reducătorului sau oxidantului prezent. La schimbarea solubilității precipitatului pot să intervină și unele reacții de disproporționare. De exemplu : $Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+} + Hg^0$.

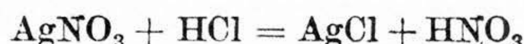
Există și alți factori de care trebuie să se țină seamă la reacțiile de precipitare cantitativă utilizate în analiza clasică gravimetrică (influența pH-ului, a hidrolizei, a naturii solventului, a temperaturii etc.), despre care va fi vorba în cele ce urmează.

II.4. Precipitarea în funcție de aciditatea soluției

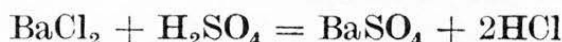
În general, sărurile greu solubile nu se dizolvă numai datorită acțiunii dizolvanților, cum este apa, ci mai ales în urma reacțiilor cu diferiți ioni prezenți în soluție, cînd rezultă combinații noi care se dizolvă în apă. În acest sens trebuie luați în considerare ionii H^+ și OH^-.

II.4.1. Influența ionilor de hidrogen sau efectul pH-ului

Concentrația ionilor de H^+, respectiv pH-ul soluției, are o influență mare la formarea precipitatelor, influență care diferă după natura substanțelor greu solubile rezultate și după natura reacțiilor. pH-ul prezintă o deosebită importanță atunci cînd intră în reacții molecule sau ionii capabili să se combine cu ionii de hidrogen. În consecință, anionii acizilor tari nu rețin ionii de hidrogen deoarece acizii corespunzători sînt total disociați și ca urmare echilibrul de precipitare al sărurilor provenite de la acești acizi nu este influențat de pH-ul soluției. De aceea, *la formarea sărurilor greu solubile ale acizilor tari*, un adaos de acid nu produce decît o slabă creștere a solubilității, datorită interacțiunii ionice a soluției. În general, aceste reacții decurg fără o schimbare apreciabilă a pH-ului soluției. De exemplu :

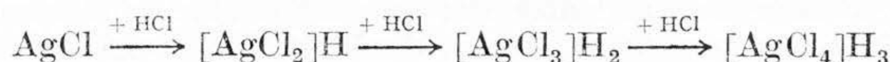


$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$



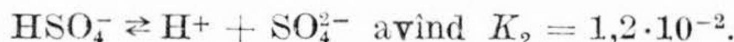
$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

În aceste cazuri, ionii precipitanți sînt tocmai anionii acizilor tari (HCl, H_2SO_4) și reacția care are loc nu influențează asupra concentrației ionilor H^+ — formîndu-se alți acizi tari (HNO_3, respectiv HCl). Precipitatele rezultate sînt relativ stabile, au produs de solubilitate mic, iar acizii tari nu pot să influențeze vizibil echilibrele, dacă concentrația lor nu este prea mare ($c < 10^{-1}$). Dacă acizii tari sînt prezenți în concentrații mai mari, atunci în cazul primei reacții de mai sus pot avea loc reacții succesive de complexare a precipitatului format, solubilizîndu-l :



$$AgCl \xrightarrow{+HCl} [AgCl_2]H \xrightarrow{+HCl} [AgCl_3]H_2 \xrightarrow{+HCl} [AgCl_4]H_3$$

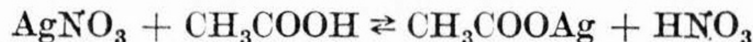
În cazul precipitării sulfaţilor trebuie ţinut seamă că disocierea acidului sulfuric este practic totală numai în prima treaptă ($H_2SO_4 = H^+ +$ $+ HSO_4^-$), în timp ce în treapta a doua, disocierea este parţială:



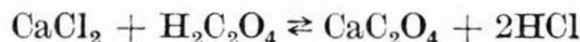
$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \quad \text{avînd } K_2 = 1{,}2\cdot 10^{-2}.$$

Cînd produsul de solubilitate al sulfatului nu este suficient de mic, iar concentraţia ionilor de hidrogen este mare, nu se poate neglija complet influenţa pH-ului asupra precipitării sulfaţilor.

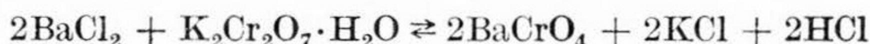
Prin variaţia pH-ului se poate modifica însă, într-un domeniu larg, solubilitatea sărurilor unor acizi slabi. Astfel, ***în reacţiile în care precipitarea este însoţită de micşorarea pH-ului soluţiei***, de exemplu:



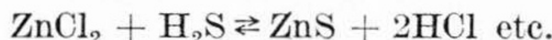
$$AgNO_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOAg + HNO_3$$



$$CaCl_2 + H_2C_2O_4 \rightleftharpoons CaC_2O_4 + 2HCl$$



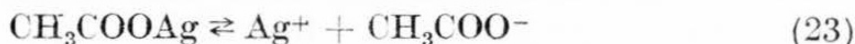
$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7\cdot H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl$$



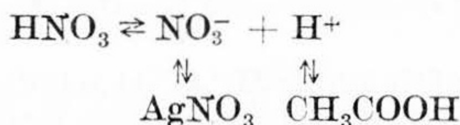
$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftharpoons ZnS + 2HCl \text{ etc.}$$

rezultă săruri greu solubile ale acizilor slabi, formîndu-se acizi tari liberi, precipitatele formate se dizolvă în parte sau nu se formează deloc.

Se va analiza mai de aproape cazul precipitării acetatului de argint după prima ecuaţie de mai sus:



$$CH_3COOAg \rightleftharpoons Ag^+ + CH_3COO^- \qquad (23)$$



$$\begin{array}{ccc} HNO_3 \rightleftharpoons & NO_3^- & + \; H^+ \\ & \upharpoonleft\downharpoonright & \upharpoonleft\downharpoonright \\ & AgNO_3 & CH_3COOH \end{array}$$

Acidul azotic rezultat din reacţie, fiind un acid tare, măreşte concentraţia ionilor H^+ din soluţie, regresînd disocierea acidului acetic. Prin urmare, ionii CH_3COO^- se vor împuţina în soluţie, echilibrul (23) se va deplasa spre dreapta şi acetatul de argint se va dizolva. Dacă se va adăuga în plus acid azotic, precipitarea nu va avea loc.

Ţinînd seamă că o parte din ionii CH_3COO^- trec în acid acetic nedisociat, conform reacţiei (23) de mai sus, pentru solubilitatea acetatului de argint se poate scrie relaţia:

$$S = [Ag^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] \qquad (24)$$

Din expresiile produsului de solubilitate a acetatului de argint şi a constantei de disociere a acidului acetic:

$$PS_{CH_3COOAg} = [Ag^+]\,[CH_3COO^-]$$

şi

$$K_{Ac} = \frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad \text{se obţine:}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{PS_{CH_3COOAg}}{[Ag^+]} \quad \text{şi} \quad [CH_3COOH] = \frac{PS_{CH_3COOAg}\cdot[H^+]}{[Ag^+]\cdot K_{Ac}}.$$

Înlocuind în formula (24) se poate scrie:

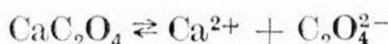
$$S = [Ag^+] = \frac{1}{[Ag^+]} \cdot \left[PS_{CH_3COOAg} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{Ac}}\right)\right] \quad \text{sau}$$

$$S^2 = [Ag^+]^2 = PS_{CH_3COOAg}\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{Ac}}\right) \quad \text{și în sfîrșit:}$$

$$S = [Ag^+] = \sqrt{PS_{CH_3COOAg}\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{Ac}}\right)} = \sqrt{PS\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{Ac}}\right)}. \qquad (25)$$

Această relație arată că solubilitatea sărurilor acizilor slabi va fi cu atît mai mare cu cît produsul de solubilitate al sării și concentrația ionilor de hidrogen vor fi mai mari și cu cît constanta de disociere a acidului K_{Ac} va fi mai mică.

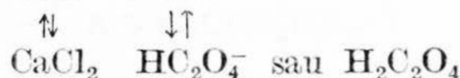
Prin urmare, sărurile acizilor slabi, chiar dacă sînt insolubile în apă, se dizolvă în mod obișnuit în acizi tari. De exemplu, oxalatul de calciu nu reacționează cu acidul acetic, care este mai slab decît acidul oxalic, dar reacționează cu acidul clorhidric și se dizolvă:



$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$



$$2HCl \rightleftharpoons 2Cl^- + 2H^+$$



$$CaCl_2 \quad HC_2O_4^- \ \text{sau} \ H_2C_2O_4$$

În urma formării ionilor $HC_2O_4^-$ și acidului liber $H_2C_2O_4$, concentrația ionilor $C_2O_4^{2-}$ se micșorează în așa măsură, încît în soluție, produsul concentrației ionilor Ca^{2+} și $C_2O_4^{2-}$ va fi mai mic decît produsul de solubilitate al CaC_2O_4. Precipitatul nu se formează deci atît timp cît aciditatea soluției este suficient de mare ca să împiedice disocierea acidului oxalic.

Dacă în soluția saturată de CaC_2O_4, concentrația ionilor $C_2O_4^{2-}$ este:

$$[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] = \sqrt{PS_{CaC_2O_4}} = 5 \cdot 10^{-5} \ \text{ioni-g/l}$$

în prezență de 0,1 mol/l HCl, ea se va micșora pînă la:

$$[C_2O_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-8} \ \text{ioni-g/l}.$$

Aceasta se deduce, pe de o parte, ținînd seama de constantele de disociere ale acidului oxalic în cele două trepte:

$$\frac{[HC_2O_4^-][H^+]}{[H_2C_2O_4]} = K_1 = 7 \cdot 10^{-2} \quad \text{și} \quad \frac{[C_2O_4^{2-}][H^+]}{[HC_2O_4^-]} = K_2 = 6 \cdot 10^{-5},$$

de unde rezultă că:

$$\frac{[C_2O_4^{2-}][H^+]^2}{[H_2C_2O_4]} = K_1 \cdot K_2 = 4{,}2 \cdot 10^{-6} \qquad (26)$$

Pe de altă parte, concentrația acidului oxalic care se formează din $5 \cdot 10^{-5}$ ioni-g $C_2O_4^{2-}$ poate fi considerată egală cu $[H_2C_2O_4] = 5 \cdot 10^{-5}$ și, deoarece $[H^+] = 0,1$, din relația (26) se deduce

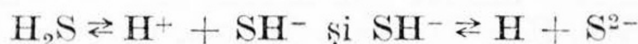
$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{[H_2C_2O_4] \cdot K}{[H^+]^2} = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 4,2 \cdot 10^{-6}}{0,01} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ ioni-g/l.}$$

Asemănător ionului oxalic se comportă și alți reactivi, ca : CrO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}, S^{2-}, OH^- etc. În prezența ionilor de hidrogen din soluție acești anioni formează mai întîi ionii: HCO_3^-, $HC_2O_4^-$, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, HS^- și în final molecule nedisociate : H_2CO_3, $H_2C_2O_4$, H_3PO_4, H_2S. Ei se pot utiliza pentru precipitări cantitative numai în condiții anumite în limite determinate de valoarea pH-ului.

II.4.2. Precipitarea ionilor metalelor grele ca sulfuri

Luînd drept criteriu de precipitare sub formă de sulfuri, la analiza calitativă ionii metalelor grele se împart în două grupe. Prima grupă o formează acei ioni metalici care pot precipita cu ionii S^{2-} în prezență de ioni H^+, adică precipită cu hidrogen sulfurat în soluții acide. A doua grupă de ioni metalici precipită cu ioni S^{2-} numai în soluții neutre sau slab alcalinizate cu NH_4OH. Această comportare diferită depinde de valorile produsului de solubilitate al sulfurilor metalice respective și se poate explica în modul următor.

Hidrogenul sulfurat este un acid bibazic slab și se disociază progresiv astfel :



$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + SH^- \text{ și } SH^- \rightleftharpoons H + S^{2-}$$

Constantele de disociere ale celor două trepte sînt :

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$

și

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,2 \cdot 10^{-15}.$$

Pentru analiza gravimetrică se poate considera în primă aproximație :



$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

iar la starea de echilibru se poate scrie următoarea relație :

$$\frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} = K = \text{constant}, \qquad (27)$$

în care

$$K = K_1 \cdot K_2 = 5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15} = 6,8 \cdot 10^{-23}$$

Înlocuind în relația (27), se poate scrie

$$[H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 6{,}8 \cdot 10^{-23} \cdot [H_2S].$$

Fiind vorba de o soluție saturată cu H_2S la temperatura obișnuită, concentrația soluției este aproximativ 0,1 mol/l, iar înlocuind în membrul al doilea al relației de mai sus valoarea $[H_2S] = 0{,}1$, se obține:

$$[H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 6{,}8 \cdot 10^{-24}\ \text{mol/l}. \qquad (28)$$

Dacă la soluția de hidrogen sulfurat în apă se adaugă un acid tare, de exemplu HCl, atunci disocierea H_2S regresează. Din relația (28) se poate deduce că concentrația ionilor S^{2-} este invers proporțională cu concentrația ionilor de H^+, ilustrată în datele următoare:

$[H^+]$: $3 \cdot 10^{-1}$;	$3 \cdot 10^{-2}$;	$4 \cdot 10^{-3}$;	$2 \cdot 10^{-4}$;	$2 \cdot 10^{-5}$;	$1 \cdot 10^{-7}$;	$5 \cdot 10^{-10}$;	$1 \cdot 10^{-1}$
$[S^{2-}]$: $1 \cdot 10^{-22}$;	$1 \cdot 10^{-20}$;	$1 \cdot 10^{-18}$;	$2{,}5 \cdot 10^{-16}$;	$2{,}5 \cdot 10^{-14}$;	$5 \cdot 10^{-10}$;	$2 \cdot 10^{-7}$;	$1 \cdot 10^{-3}$

În timp ce concentrația ionilor de hidrogen crește foarte mult, iar concentrația ionilor de sulf se micșorează, concentrația H_2S nedisociat trebuie să crească pentru ca echilibrul să se mențină și raportul de mai sus (27) să rămînă constant. Totuși, hidrogenul sulfurat permite o precipitare selectivă a unor sulfuri metalice. Deși concentrația $[S^{2-}]$ este mult micșorată, totuși este suficientă ca sulfurile metalelor Ag, Hg, Pb, Cu, Cd, Bi, As, Sb, Sn, să se precipite în soluții acide, deoarece produsul lor de solubilitate este foarte mic. La prima vedere s-ar părea că sulfurile metalelor grele ar trebui să se dizolve ușor în acizi tari, deoarece ele sînt sărurile unui acid foarte slab, H_2S. Cu toate acestea, produsul lor de solubilitate este atît de mic, încît în soluțiile lor saturate, concentrația ionilor de sulf este insuficientă pentru ca echilibrul



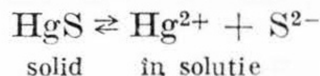
$$S^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows HS^- + H^+ \rightleftarrows H_2S$$

să se deplaseze în mod apreciabil de la stînga spre dreapta, chiar în soluții puternic acide.

De exemplu, pentru sulfura de mercur,

$$PS_{HgS} = [Hg^{2+}][S^{2-}] = 4 \cdot 10^{-53}$$

în soluție saturată $[S^{2-}] = 1{,}5 \cdot 10^{-26}$, iar în soluție normală de HCl saturată cu H_2S, $[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-22}$. În aceste condiții, concentratia ionilor H nu va influența apreciabil echilibrul:



$$\underset{\text{solid}}{HgS} \rightleftarrows \underset{\text{în soluție}}{Hg^{2+} + S^{2-}}$$

încît practic sulfura nu se va dizolva

Pentru metalele Co, Ni, Fe, Zn, Mn, ale căror sulfuri au un produs de solubilitate mai mare, sînt necesare concentrații mai mari de ioni S^{2-}, care nu se pot realiza în prezență de acizi. Creșterea concentrației ionilor

S^{2-} se obţine prin adăugare de sulfură de amoniu, care nu este stabilă decît în soluţie amoniacală.

Din tabela de mai sus se vede că, la o concentraţie a ionilor de hidrogen de circa $1 \cdot 10^{-10}$, concentraţia ionilor de sulf este circa 1.10^{-7}, adică mai mare decît $[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-9}$, necesară pentru a precipita FeS, al cărei produs de solubilitate este $PS_{FeS} = 3{,}8 \cdot 10^{-20}$.

Prin urmare este posibilă separarea celor două grupe de metale menţionate, primele precipitînd cu H_2S în mediu acid, iar după îndepărtarea lor prin filtrare, cele din grupa a doua se pot precipita fie ca sulfuri în mediu alcalin, fie sub altă formă.

În realitate există o gradaţie a solubilităţii sulfurilor tuturor acestor metale. De exemplu CdS, deşi precipită cu H_2S în soluţie acidă de concentraţie moderată, atunci cînd concentraţia HCl creşte, CdS nu mai precipită. HgS nu se dizolvă decît puţin în acid azotic concentrat, pe cînd celelalte sulfuri se dizolvă. Mai departe, sulfurile de Ni şi Co nu se pot precipita cu H_2S în soluţie de HCl, dar ele, o dată precipitate în mediu alcalin cu ioni de S^{2-}, se transformă printr-o învechire rapidă, încît devin insolubile în HCl de anumită concentraţie. Prin urmare, produsul de solubilitate al acestor sulfuri (CoS, NiS) este mai mare în momentul precipitării decît în cazul precipitatului evoluat. Hg, Bi, As precipită ca sulfuri din soluţii ce conţin 3% HCl. Pb şi Cu pot precipita cantitativ ca sulfuri în soluţii care conţin pînă la 2% HCl. Cînd este însă vorba de a separa Cu de Zn, atunci concentraţia acidului clorhidric trebuie să fie de 4—5%. Zincul poate precipita ca ZnS dintr-o soluţie de acid acetic sau chiar acid sulfuric (în anumită concentraţie), cînd se poate separa de nichel etc. În concluzie, precipitarea sulfurilor metalice este în funcţie de pH-ul soluţiei.

II.4.3. Precipitarea hidroxizilor metalici

La precipitarea hidroxizilor metalici se folosesc ca reactivi hidroxizii alcalini, amoniacul, unele baze organice (piridina etc.), sărurile alcaline ale acizilor slabi (Na_2CO_3, KCN etc.). La toţi aceşti reactivi, ionul precipitant este OH^-, fie direct, fie prin hidroliză.

Atît cationii (acizi tip Lewis) cît şi anionii liganzi pot hidroliza în soluţii apoase, deplasînd echilibrele, modificînd solubilitatea precipitatelor.

Hidroliza anionilor poate schimba compoziţia precipitatelor, de exemplu, $Cr_2S_3 \xrightarrow{H_2O} Cr(OH)_3 \cdot aq + H_2S$. De asemenea, reglarea pH-ului prin formarea sistemelor tampon influenţează echilibrele de precipitare.

Precipitarea hidroxizilor metalici făcîndu-se prin acţiunea unuia din ionii apei, acest proces se poate pune în legătură cu reacţiile de neutralizare.

Dacă se reprezintă grafic neutralizarea unui acid tare cu o bază tare, notînd pe abscisă numărul de mililitri de bază adăugată, iar pe ordonată valorile pH-ului, se observă următoarele : pH-ul creşte la început încet, pînă ce ajunge la punctul de echivalenţă, cînd se formează sarea neutră. Un foarte mic exces de bază adăugată face mediul alcalin, valorile

pH-ului cresc brusc, iar în domeniul alcalin curba crește iar încet, odată cu creșterea concentrației bazei. Curba de neutralizare are aspectul *I* din fig. 35.

În cazul cînd, prin neutralizarea unei soluții acide cu o bază are loc în același timp și precipitarea unui hidroxid metalic, aspectul curbei de neutralizare este puțin schimbat. Panta curbei nu mai este tot așa de verticală, fiind întreruptă de o porțiune mai puțin înclinată, uneori se

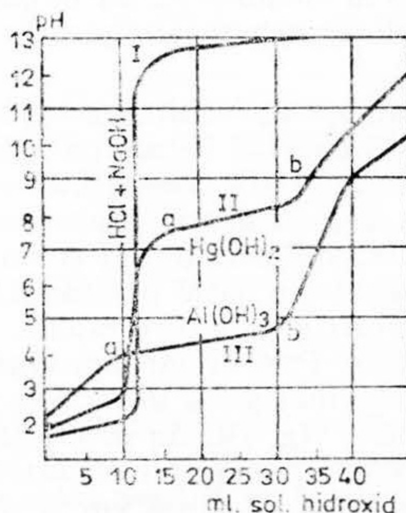


Fig. 35. — Curbe de neutralizare: *I*. Titrarea unui acid tare cu o bază tare; *II* și *III*. Titrarea unui acid cînd are loc și precipitarea unui hidroxid metalic.

trasează un palier aproape orizontal. Acest palier corespunde tocmai domeniului de precipitare a hidroxidului metalic (curbele *II* și *III*, fig. 35). Deosebirea față de curba *I* se datorește faptului că, în aceste cazuri, prin adăugare de bază nu variază valoarea pH-ului, deoarece ionii OH^- sînt fixați prin formarea hidroxidului metalic. Drept consecință, valoarea pH-ului soluției deasupra precipitatului este determinată de produsul de solubilitate al hidroxidului metalic care se precipită.

Există hidroxizi metalici care precipită la un pH > 7, adică hidroxizii care au un caracter bazic pronunțat (de exemplu, $Hg(OH)_2$, curba *II*, fig. 35), după cum sînt și alți hidroxizi mai puțin bazici, precipitînd la un pH < 7 (de exemplu, $Al(OH)_3$, curba *III*, fig. 35). În ambele cazuri, începutul precipitării (punctele *a* de pe curbele *II* și *III*) are loc la un pH mai mic decît sfîrșitul precipitării hidroxidului (punctele *b* de pe aceleași curbe), deși teoretic, în momentul precipitării, valorile pH-ului ar trebui să fie constante. Dar apariția intermediară a unei faze coloide a precipitatului complică fenomenul separării hidroxidului metalic, cauzînd prin aceasta o ușoară creștere a pH-ului în decursul precipitării.

În tabela 6 se dau domeniile de precipitare exprimate în valori pH, pentru diferite elemente.

De aici se vede că hidroxizii metalelor bivalente sînt mai bazici decît cei ai metalelor trivalente și tetravalente. Bazicitatea scade cu creșterea valenței cationilor, elementele tetravalente fiind cele mai slab bazice. La metalele care au diferite trepte de valență, hidroxizii lor sînt cu atît mai bazici cu cît valența este mai mică, de exemplu $Fe(OH)_2$ și $Fe(OH)_3$.

Existența unui domeniu de precipitare explică o serie de alte fenomene întîlnite în practică. De exemplu, la analiza cantitativă, separarea Mn^{2+} și Mg^{2+} de Fe^{3+} și Cr^{3+} etc., se explică prin aceea că NH_4OH (o soluție 0,1n are pH $= 11,3$), își micșorează disocierea prin adăugare de NH_4Cl;

pH-ul soluției scăzînd, se depărtează de domeniul de precipitare a $Mn(OH)_2$ și a $Mg(OH_2)$ și astfel Mg^{2+} și Mn^{2+} rămîn în soluție.

Tabela 6

Domeniile de precipitare (limite de pH) ale unor hidroxizi metalici

Ionul	Domeniu de pH	Ionul	Domeniul de pH
$Ag^+(Ag_2O)$	8,3—11,3	Al^{3+}	3,9—4,9
Mg^{2+}	9,5—11,0	Zr^{4+}	2,3—3
Mn^{2+}	8,6—10,1	Fe^{3+}	2,2—3,2
Cd^{2+}	7,9—9,4	Sn^{2+}	1,7—3,4
Ln^{3+}	6,8—9,5	Ce^{4+}	0,8—1,2
Fe^{2+}	7,4—8,9	Th^{4+}	0,5
Pb^{2+}	7,2—8,7	Sn^{4+}	0,5—1
Co^{2+}	7,2—8,7	Ti^{4+}	≈ 0
Zn^{2+}	6,5—8,1	Nb^{5+}	<0
Cr^{3+}	4,6—5,6	Ta^{5+}	<0

Amestecul de NH_4OH și NH_4Cl formează un sistem tampon, care, după concentrația componenților, menține în limite determinate valoarea pH-ului soluțiilor respective. De exemplu :

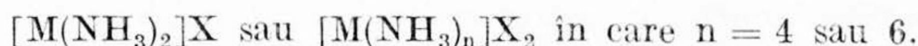
NH_4OH	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	mol/l
NH_4Cl	—	0,1	1,0	2,0	3,0	4,0	mol/l
pH	11,3	9,3	8,3	8,0	7,8	7,7	

Se vede că pH-ul soluției de amestec scade pe măsură ce crește concentrația NH_4Cl, în timp ce se menține constantă concentrația NH_4OH.

În consecință, hidroxizii metalici care se separă la un pH $> 7,5$ nu vor precipita în prezență de NH_4Cl. Așa se comportă hidroxizii ionilor Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} și Ag^+.

Hidroxizii de Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, In^{3+}, Bi^{3+}, Sn^{2+} și Ti^{4+}, care se separă la un pH $< 7,5$ vor precipita complet în prezență de NH_4Cl.

În afară de aceștia, unii ioni nu precipită în soluții de amoniac care conțin NH_4Cl și prin faptul că formează complecși amoniacali, ușor solubili, de tipul :


$$[M(NH_3)_2]X \text{ sau } [M(NH_3)_n]X_2 \text{ în care } n = 4 \text{ sau } 6.$$

Așa se comportă ionii Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{4+}. De aceea, ionii de Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} precipită numai parțial în soluții de amoniac conținînd NH_4Cl.

Dacă se întrebuințează reactivi potrivit aleși, pentru a forma o soluție cu o anumită concentrație de ioni de hidrogen, se poate face o separare a metalelor prin precipitare bazică. De exemplu, cu o soluție de acetat de sodiu și acid acetic se precipită Fe^{3+} și Al^{3+}, în timp ce Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} rămîn în soluție. Această separare nu se poate face între Fe^{2+} și Zn^{2+}, deoarece domeniile lor de precipitare se suprapun. De asemenea sînt posibile precipitări reciproce ale hidroxizilor. De exemplu,

$Ca(OH)_2$ ($pH > 11$) precipită toate metalele, afară de cele alcaline; pe aceasta se bazează separarea metalelor alcaline din silicați după metoda L. Smith (vezi partea specială).

II.4.4. Precipitare omogenă

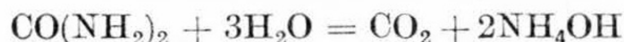
În acest procedeu, reactivul de precipitare nu este adăugat direct, sub formă de soluție, ci el se generează lent printr-o reacție chimică, în masa soluției. Precipitarea din soluții omogene este utilizată atît pentru scopuri analitice, pentru cercetarea fenomenelor de coprecipitare, cît și în scopuri tehnice pentru separarea unor elemente.

Se folosesc mai multe procedee pentru a se realiza precipitarea omogenă în soluții.

Aceste procedee se referă la modul de obținere al agentului precipitant în interiorul soluției. Se cunosc diferite metode:

a. Prin generarea ionilor OH^- precipitanți din substanțe solubile ce eliberează amoniac, cînd pH-ul soluției crește încet, unele elemente metalice se separă sub formă de hidroxizi sau săruri bazice insolubile.

Astfel de substanțe sînt ureea, acetamida, hexametilentetramina, care se hidrolizează formînd amoniac. De exemplu, *ureea* reacționează astfel:



$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O = CO_2 + 2NH_4OH$$

Viteza de hidroliză crește cu ridicarea temperaturii. Se utilizează pentru precipitarea Al, Ga, Fe(III).

La fel se hidrolizează *acetamida*:



$$CH_3CONH_2 + 2H_2O = CH_3COOH + NH_4OH$$

pentru precipitarea titanului ca oxid-hidrat.

Hidroliza *hexametilentetraminei* decurge după reacția principală:



$$(CH_2)_6N_4 + 10H_2O = 6HCOH + 4NH_4OH$$

folosită pentru precipitarea omogenă a toriului.

În realitate toate aceste reacții de hidroliză și cele ce urmează, sînt mai complicate, fiind însoțite de unele reacții secundare, dar vor fi redate numai reacțiile principale.

b. Generarea lentă a anionilor SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$ etc., prin hidroliza *esterilor metalici* ai acizilor respectivi sau prin hidroliza *acidului sulfamic* sau a *peroxidisulfatului de amoniu* ș.a., după reacțiile:



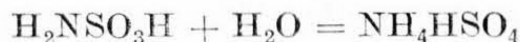
$$(CH_3)_2SO_4 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2CH_3OH$$

pentru precipitarea sulfaților de Ca, Sr, Ba, Pb;



$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O = 2NH_4HSO_4 + H_2O_2$$

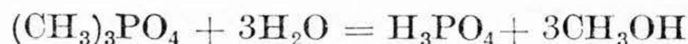
pentru precipitarea bariului;



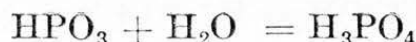
$$H_2NSO_3H + H_2O = NH_4HSO_4$$

pentru Ba, Pb, Ra.

Din *esterul fosfat-trimetilic* sau din acidul metafosforic, prin hidroliză rezultă ionul PO_4^{3-} :



$$(CH_3)_3PO_4 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3CH_3OH$$



$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

și se pot precipita omogen fosfații de zirconiu sau de hafniu.

Prin hidroliza *oxalatului de metil*



$$(CH_3)_2C_2O_4 + 2H_2O = H_2C_2O_4 + 2CH_3OH$$

se precipită oxalații de Ca, Th, lantanide, Ac, Am.

c. Deoarece hidrogenul sulfurat prezintă o serie de inconveniente (toxicitate, concentrație mică a ionilor de S^{2-}, timp îndelungat pentru precipitare etc.), s-au căutat alți reactivi care să permită precipitarea și separarea elementelor metalice sub formă de sulfuri. De exemplu, se poate folosi $Na_2S \cdot aq$ ca reactiv de precipitare în locul H_2S, pentru dozarea gravimetrică sub formă de sulfură a Cd, Bi, Pb etc. cînd acești ioni se află în soluții acide. Prin descompunerea cu acid a tiosărurilor obținute în mediu alcalin, cu *sulfură de sodiu* sau de *amoniu*, se pot determina gravimetric As, Se, Te, Mo, Sn etc.

Pe lîngă Na_2S, s-a propus *tioureea*, $CS(NH_2)_2$. De exemplu tioureea în prezență de uree și NH_4Cl precipită CuS la un pH = 4 și la fierbere. Precipitatul de CuS se filtrează și se spală ușor.

Prin fierbere, *tioureea* se descompune în cianamidă și hidrogen sulfurat.



$$H_2N - CS - NH_2 \rightarrow H_2S + H_2N - C \equiv N$$

Aceasta este reacția principală prin care rezultă H_2S în stare născîndă, permițînd precipitarea omogenă a sulfurilor metalice.

Tot așa din *tioacetamidă* rezultă H_2S în mod progresiv în timpul precipitării, conform reacției :



$$CH_3CSNH_2 + 2H_2O = CH_3COONH_4 + H_2S$$

Prin utilizarea tioacetamidei ca reactiv de precipitare omogenă a ionilor metalici (Sn, Pb, As, Sb, Bi, Mo, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) ca sulfuri, se obțin o serie de avantaje față de precipitarea cu hidrogen sulfurat : simplificarea aparaturii, precipitatul de sulfură se filtrează și se spală ușor, deci rapiditate etc. Tioacetamida se prepară ca reactiv în soluție apoasă, care se adaugă în cantitate determinată la proba de dozat sau separat. Soluția apoasă de tioacetamidă este folosită ca reactiv și în analiza calitativă pentru separarea în grupe.

Pentru același scop se folosește și *tioformamida*, care prin hidroliză liberează H_2S :

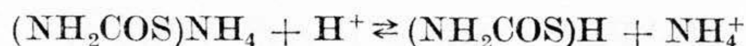


$$HCSNH + H_2O = HCONH_2 + H_2S$$

cînd se pot precipita omogen As, Sb, Sn, Rh, Ir, Pd, Pt.

Unele sulfuri metalice (CuS, HgS, CdS, As_2S_3, SnS_2, Sb_2S_3, ZnS) se pot precipita în soluții, la un pH constant (pH = 0....3) folosind ca

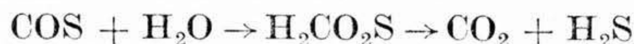
reactiv de precipitare omogenă *tiocarbamatul de amoniu*, care în soluții acide se descompune conform reacțiilor următoare:



$$(NH_2COS)NH_4 + H^+ \rightleftarrows (NH_2COS)H + NH_4^+$$



$$(NH_2COS)H + H^+ \rightleftarrows COS + NH_4^+$$



$$COS + H_2O \rightarrow H_2CO_2S \rightarrow CO_2 + H_2S$$

Acest echilibru este deplasat în prezența ionilor metalici, cu formarea sulfurii metalice și degajare de CO_2:



$$CO_2 + H_2S + M^{2+} \rightarrow MS + CO_2 + 2H^+$$

Ionii de hidrogen deveniți liberi reacționează cu o nouă cantitate de tiocarbamat, astfel încît pH-ul soluției rămîne constant.

Reactivul se adaugă la rece, apoi se încălzește soluția. La fierbere, excesul de tiocarbamat se descompune, rezultînd oxisulfură de carbon fără miros, care se degajă, și o sare de amoniu, care rămîne în soluție:



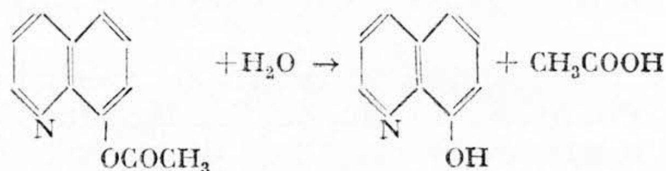
$$(NH_2COS)NH_4 + 2HCl \rightarrow COS + 2NH_4Cl$$

Concentrația acidului în soluție poate fi 0,001...1 n (pH = 3...0). În soluții cu concentrație acidă mai mare, precipitarea sulfurilor nu este completă, din cauză că se micșorează concentrația ionilor de sulf.

Precipitarea cu tiocarbamat de amoniu durează numai cîteva minute, precipitatul se depune repede și se poate filtra imediat. Tiocarbamatul de amoniu se prepară ușor în laborator din NH_4SCN, H_2SO_4 și NH_3 (v.p. 346).

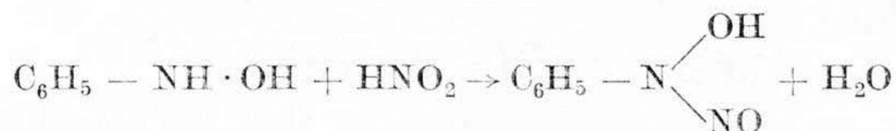
Pentru același scop, în anumite condiții, se întrebuințează *ditiocarbamatul de amoniu* și acidul *tritiocarbonic*. Cu ditiocarbamat, $H_2N-CS-SNH_4$ se precipită cantitativ numai Pb și Tl în prezență de cianură alcalină. Acidul tritiocarbonic precipită FeS în prezență de Al și Ti, care sînt menținuți în soluție sub formă de tartrați.

d. Se poate realiza treptat sinteza reactivului chiar în soluție în prezența ionului metalic cu care precipită. Astfel, *8-hidroxichinolina* se obține prin hidroliza 8-acetoxichinolinei:



reacție utilizată la precipitarea omogenă a oxichinolaților de Mg, Ca, Al etc.

Tot așa, *cupferona* necesară la precipitarea omogenă a titanului, se obține în soluție de fenilhidroxilamină cu acid azotos:



$$C_6H_5-NH\cdot OH + HNO_2 \rightarrow C_6H_5-N\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown NO\end{matrix} + H_2O$$

precum și alte reacții similare: *salicilaldoximă* (Cu), *8-hidroxichinaldină* (In, Cu), α-nitrozo-β-naftol (Co) etc.

e. În general, anionii prezenți în soluție au o influență deosebită asupra reacției de precipitare omogenă. De exemplu, Al precipită într-o formă densă în prezență de ionii SO_4^{2-}, $HCOO^-$ sau succinat, dar nu precipită cînd se află în soluție ionii NO_3^-, Cl^- sau CH_3COO^-.

Prin precipitare omogenă se pot obține săruri bazice în stare cristalină care nu mai sînt așa de ușor impurificate de alți ioni prezenți în soluție, cum se întîmplă cu hidroxizii metalici. De exemplu, precipitarea omogenă a Al prin metoda uree-succinat.

Precipitatele obținute prin precipitare omogenă au și avantajul că se pot calcina la o temperatură mult mai joasă decît precipitatele obținute în mod obișnuit. De exemplu, succinatul bazic de aluminiu se calcinează la Al_2O_3 numai pînă la 611°, deci mult mai jos decît (1100—1200°) temperatura de calcinare a $Al(OH_3)$ obținut prin precipitare cu amoniac.

f. Se obțin precipitări omogene și prin generare înceată de cationi din unele combinații complexe solubile, în diferite condiții de pH (la pH constant, reacții cu schimb de pH) sau prin reacții de substituție. De exemplu, din complexul solubil Fe(III)EDTA, prin menținerea pH-ului constant, se poate precipita $Fe(OH)_3$, iar după aceea complexul se distruge cu H_2O_2.

Se poate elibera cationul dintr-un complex, în mod treptat, prin micșorarea controlată a pH-ului, care se poate realiza prin hidroliza unui ester cînd se pune în libertate un acid. De asemenea, un cation care formează un complex mai stabil poate substitui pe altul mai puțin stabil. De exemplu, dacă la o soluție ce conține BaEDTA solubil și ioni SO_4^{2-} se adaugă o sare de nichel, care formează complexul NiEDTA solubil și mai stabil decît cel de bariu, îl substituie și se precipită $BaSO_4$.

II.4.5. Formarea complecșilor interni pentru dozări gravimetrice

S-a arătat mai înainte, că una din cauzele care favorizează dizolvarea electroliților greu solubili este și formarea complecșilor solubili. De exemplu, formarea anionilor complecși $[AgCl_2]^-$ sau $[Ag(CN)_2]^-$ solubilizează AgCl, în timp ce formarea cationilor complecși $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ și $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ solubilizează hidroxizii metalici respectivi etc.

În afară de amoniac, o serie de amine organice, cum sînt piridina, anilina, etilendiamina ș.a., dau combinații complexe cu diferiți ioni metalici. Unele din aceste combinații complexe se dizolvă ușor, iar altele sînt practic insolubile.

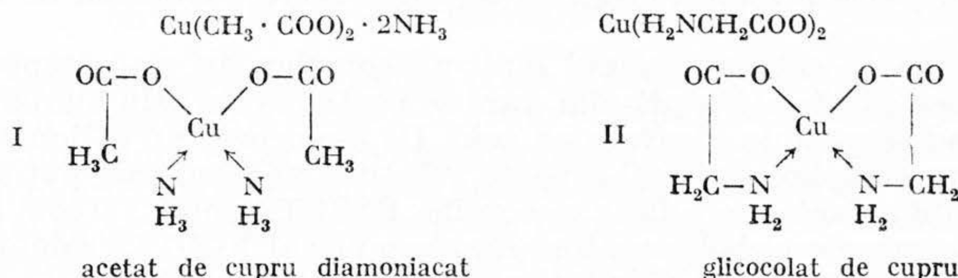
În analiza calitativă, formarea ionilor complecși servește fie la identificarea ionilor metalici, fie la separarea lor de alți ioni ce se găsesc concomitent în soluție. În analiza cantitativă combinațiile complexe, mai ales cele cu reactivi organici, se utilizează atît pentru dozarea ionilor cît și pentru separarea lor. Pentru dozare gravimetrică se folosesc cu deosebire complecșii greu solubili, adică cei care au un produs de solubilitate cît mai mic, o constantă de stabilitate cît mai mare și care sînt cît mai specifici.

Între combinațiile complexe folosite în gravimetrie, se pot distinge, în primul rînd : complecșii interni și amminele complexe. În analiza cantitativă gravimetrică sînt utilizați și acei reactivi organici de precipitare care formează complecși de tip sare, complecși de adsorbție numiți și

lacuri sau reactivi organici care reduc la formă elementară unii ioni metalici, precum şi acei reactivi organici folosiţi pentru precipitări omogene.

II.4.5.1. Complecşi interni. Primii compuşi organici, propuşi ca reactivi pentru analiza substanţelor anorganice, au fost: *α-nitrozo-β-naftol* (1884, de M.A. Ilinski) pentru determinarea cantitativă gravimetrică a cobaltului şi *dimetilglioxima* (1905, de L.A. Ciugaev) pentru dozarea gravimetrică a nichelului. Treptat s-a simţit nevoia studierii aprofundate a proprietăţilor analitice ale diferitelor şi multiplelor combinaţii complexe, în primul rînd stabilirea grupelor caracteristice de atomi care pot forma complecşi, pentru a se putea explica mecanismul de funcţionare al acestor reactivi organici.

După cum se ştie, combinaţiile de cobalt şi de nichel, descoperite de Ilinski, respectiv de Ciugaev, au o structură de *complecşi interni*. Noţiunea de complex intern a fost dată de H. Ley şi G. Bruni, în 1904, prin studiul lor asupra glicocolatului de cupru, în comparaţie cu acetatul diamoniacat. Structura acestor substanţe se poate reprezenta astfel:



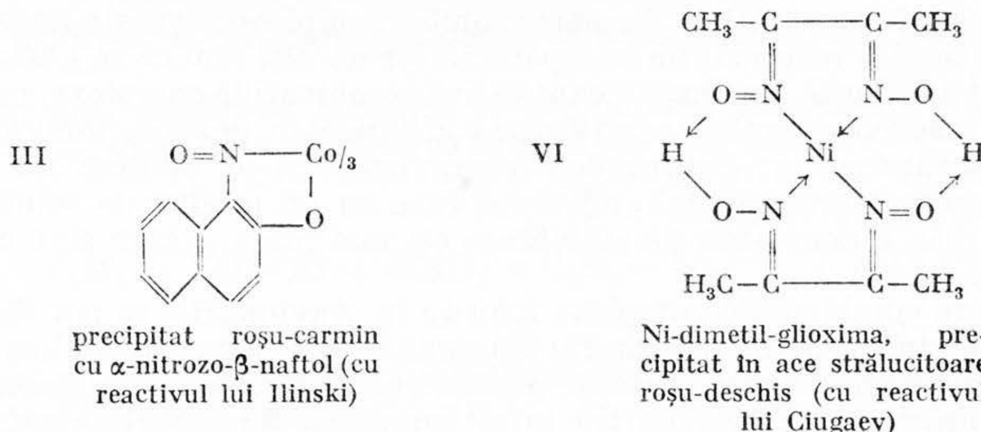
acetat de cupru diamoniacat   glicocolat de cupru

În acetat, funcţia carboxilică se leagă de atomul de cupru prin covalenţă, iar moleculele de amoniac prin legătură coordinativă (donor-acceptor).

În glicocolat, cuprul este legat prin covalenţă la funcţia carboxilică, iar funcţia aminică din aceeaşi moleculă de glicocol se leagă la atomul de cupru prin legătură coordinativă. Glicocolatul de cupru este un complex intern.

După H. Ley, prin *complecşi interni* trebuie să se înţeleagă acele combinaţii complexe, în care atomul metalic este legat de un ligand oarecare, atît prin covalenţe, cît şi prin legături coordinative. În general, ligandul este o substanţă organică cu funcţii mixte.

În acest sens, combinaţiile lui Ilinski şi Ciugaev sînt complecşi interni. Structura lor se reprezintă astfel:



precipitat roşu-carmin cu α-nitrozo-β-naftol (cu reactivul lui Ilinski)

Ni-dimetil-glioxima, precipitat în ace strălucitoare roşu-deschis (cu reactivul lui Ciugaev)

Structura Ni-dimetilglioximei a fost reprezentată astfel de către *Brody*, deoarece acest complex intern nu se acetilează cu anhidrida acetică și nici nu formează metan cu $MgICH_3$, deoarece hidrogenul oximic nu mai este mobil.

În general, complecșii interni se disociază extrem de puțin în ioni, se comportă ca neelectroliți și sînt greu solubili în apă. Sînt însă numeroase cazuri cînd aceste substanțe se dizolvă în solvenți organici nepolari, ceea ce nu se întîmplă cu sărurile obișnuite. Complecșii interni au adesea o colorație anormală, deosebindu-se mult de colorația sărurilor obișnuite ale metalelor respective.

Acești liganzi, combinații organice cu funcțiuni mixte, capabili să dea complecși interni, au o grupă funcțională al cărei hidrogen este substituit de ionul metalic respectiv și o altă grupă funcțională care se unește cu același ion metalic prin legătură coordinativă.

Grupele funcționale care pot substitui hidrogenul lor cu ionul metalic sînt: grupa carboxil $-COOH$, hidroxilul fenolic sau enolic $-OH$, grupa sulfonică $-SO_3H$, grupa oximică $=NOH$, uneori grupa amino sau amido primară $-NH_2$, grupa imino $=NH$, hidrogenul mercaptanic $-SH$ etc.

Dintre grupările funcționale care se leagă de ionul metalic prin legătură coordinativă, deci fără substituire de hidrogen, se pot menționa: grupele aminice primare, secundare și terțiare, azotul dintr-un heterociclu, grupa oximică, hidroxilul alcoolic, grupa carbonil $>C=O$, sulful din tioeteri $-S-$ etc., deci liganzi care conțin atomi donori O, N și S.

Ținînd seamă de numărul combinațiilor organice care pot cuprinde aceste grupări funcționale, cît și de numărul ionilor care au tendința pronunțată de a forma complecși, mai ales acei ioni care nu au configurația electronică de gaz inert, este ușor de dedus că pot să existe foarte numeroși complecși interni.

Toți complecșii interni conțin unul sau mai mulți heterocicli închiși printr-o legătură coordinativă. Mărimea heterociclilor limitează posibilitatea de formare a combinațiilor complecși interni. În acest sens, *Ciugaev* și *Serbin* au arătat că cele mai stabile combinații complexe interne sînt acelea care au cicluri formate din 5 sau 6 atomi (regula lui Ciugaev) și că acestea se formează cu cea mai mare ușurință. De aceea, se pot obține mulți complecși interni cu α-amino-acizi, mai greu cu β-amino-acizi, dar nu se pot obține complecși interni cu γ și δ-amino-acizi, care ar trebui să formeze heterocicli cu 7 și 8 atomi.

Stabilitatea complecșilor interni crește cu numărul heterociclilor formați în jurul atomului metalic.

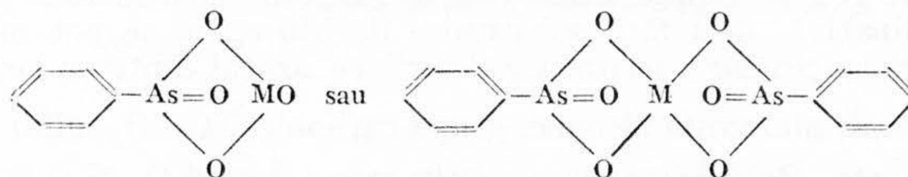
Varietatea și numărul complecșilor interni sînt limitate și de afinitatea specifică a ionilor metalici față de anumite grupări, numite *grupe funcționale analitice*, capabile să formeze legături coordinative. Stabilitatea acestor complecși crește cu mărirea sarcinii și micșorarea razei ionice, cu creșterea afinității pentru electroni a ionului central, cu acțiunea de polarizare etc. Prezența altor grupări atomice grefate pe molecula ligandului poate influența printr-un impediment steric acțiunea grupei analitice funcționale.

Toate acestea au o importanță deosebită pentru chimia analitică, dar pentru determinările gravimetrice prezintă interes numai acele combinații organice care dau complecși interni practic insolubili în soluții apoase.

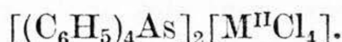
Ele fac parte din diferite categorii de combinații organice și pot fi clasificate ca liganzi, în oarecare măsură, după grupările analitice funcționale.

Natura reactivilor organici se găsește descrisă ca structură și aplicații în cartea: „Reactivii organici în chimia analitică" de Gr. Popa și Șerban Moldoveanu. Aici vom menționa numai anumite grupe de combinații organice utilizate în analiza gravimetrică. Astfel, *dioximele* au afinitate deosebită pentru Ni, Pd, Cu, Pb; multe *baze Schiff* dau cu ioni metalici complecși interni greu solubili; *α- și β-aminoacizii*, de exemplu acidul antranilic, este utilizat pentru dozarea Cu, Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Pd etc.; la fel acidul chinaldinic; *8-hidroxichinolina* (oxina) și derivați precipită peste 25 ioni metalici; *nitrozo-compușii* organici, cum este cupferona; *combinații polifenolice* (tanin, pirogalol, tioanilida) sînt potrivite pentru precipitări selective și fixînd pH-ul soluției, cu folosirea unor agenți de mascare, se pot realiza separări selective.

II.4.5.2. Complecși de tip sare. Reactivi organici cu arsen cum sînt acizii arsonici, dintre care *acidul fenil arsonic* este utilizat pentru dozarea Ti, Zr, Hf, Sn, Fe(III), W, U. Compușii rezultați cu diferiți ioni metalici, mai ales cei tetravalenți, se prezintă în două forme:



Cu *clorura de tetrafenilarsoniu* se precipită ionii metalelor Au, Zn, Cd, Hg, Tl, Sn, Pt, Ce, sub forma:

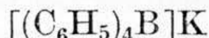


$$[(C_6H_5)_4As]_2[M^{II}Cl_4].$$

Combinațiile complexe obținute cu acizii arsonici și derivați sînt de fapt *combinații de tip sare.*

Tot *complecși de tip sare* se obțin cu alte diferite combinații organice. Astfel, *acidul mandelic* precipită cantitativ mandelatul de zirconiu din soluții acide: $C_6H_5-CH(OH)-COO-M/4$.

Ionii de K^+, Rb^+, Cs^+ și NH_4^+ se precipită cantitativ cu dipicrilamina sau cu *tretrafenilboratul de sodiu* sau Kalignost, de forma:

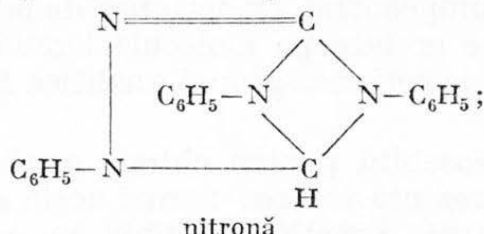


$$[(C_6H_5)_4B]K$$

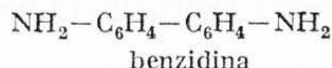
Cu *acid oxalic* sau *oxalat de amoniu* se pot doza gravimetric Ca, Sr, Ba, Ln^{3+} etc.

S-au studiat reactivi organici și pentru *precipitarea* și *dozarea gravimetrică a anionilor* care formează compuși insolubili de tip sare.

În anumite condiții experimentale se pot precipita și doza gravimetric, anionii NO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-, ReO_4^-, TeO_4^-, BF_4^-, cu *nitronă*; SO_4^{2-} și WO_4^{2-}, cu *benzidină*; F^- cu *clorură de trifenilstaniu*;

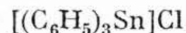


nitronă



$$NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$$

benzidina



$$[(C_6H_5)_3Sn]Cl$$

clorură de trifenil-staniu

RuO_4^{2-} cu tionalida; VO_3^- și VO_4^{3-} cu cupferona etc.

Precipitarea ionilor anorganici cu reactivi organici prezintă avantajul că unele precipitate se pot filtra și spăla ușor, iar după uscare se cîntăresc ca atare sau, altele, se transformă prin calcinare în oxizii metalici respectivi la *temperaturi mai joase* decît pentru calcinarea hidroxizilor sau carbonaților bazici corespunzători.

II.4.5.3. Alegerea reactivului organic. Combinația organică utilizată ca ligand de complexare, respectiv ca reactiv de precipitare, trebuie să posede un grad înalt de puritate, să aibă o solubilitate mult mai mare decît precipitatul ce se formează, pentru ca reactivul să nu coprecipite și excesul său să se poată spăla ușor. În practică trebuie aleși acei reactivi care prezintă *specificitate*, *sensibilitate* și *selectivitate* deosebite pentru un ion metalic sau altul. Aceste calități sînt funcție atît de natura reactivului cît și de structura electronică a metalului.

Un reactiv este cu atît mai *selectiv* cînd reacționează cu un număr cît mai mic de elemente, *specificitatea* lui este deosebit de mare cînd reacționează numai cu un singur fel de ioni.

Concentrația minimă de element care poate fi identificată experimental cu ajutorul unui reactiv ales, reprezintă *sensibilitatea* reactivului.

Se consideră *limita de recunoaștere*, cantitatea minimă de substanță, exprimată în μg, ce se poate identifica. Sensibilitatea depinde de *limita de diluție*, adică volumul maxim de soluție în care se găsește cantitatea de substanță egală cu limita de recunoaștere.

Specificitatea și selectivitatea unui reactiv organic depind, în primul rînd, de grupa funcțională analitică (v. p. 97). Trebuie evitate combinațiile organice care, pe lîngă gruparea funcțională analitică specifică pentru un ion metalic dat, posedă grupări polare ce pot da legături de hidrogen cu moleculele de apă sau grupări necomplexante, cu O sau N, care datorită perechilor de electroni liberi pot să coordineze la moleculele solventului și să ducă la creșterea solubilității precipitatului.

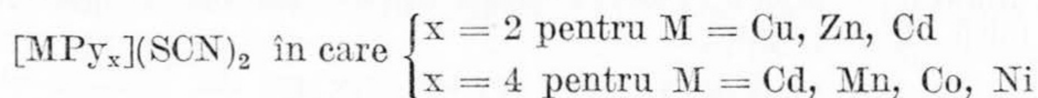
Selectivitatea unui reactiv organic se poate mări prin controlul și reglarea pH-ului soluției în care urmează să se facă precipitarea. De asemenea, se pot folosi unii agenți de mascare (acid tartric, acid citric etc.) care dau complecși solubili cu ceilalți ioni prezenți în soluție.

II.4.6. Formarea amminelor complexe

În analiza cantitativă se întrebuințează ca reactivi și alte combinații organice, care cu diferite săruri anorganice dau ammine complexe cu constanta de stabilitate mare și cu produs de solubilitate suficient de mic pentru ca să poată fi folosite pentru dozarea gravimetrică.

Astfel este piridina (Py : C_5H_5N), care a fost introdusă ca reactiv în chimia analitică de către *Gh. Spacu* în 1922.

Diferiți ioni metalici în prezență de piridină și de ioni SCN^- precipită ca ammine complexe greu solubile, de forma :



$$[MPy_x](SCN)_2 \text{ în care } \begin{cases} x = 2 \text{ pentru } M = Cu, Zn, Cd \\ x = 4 \text{ pentru } M = Cd, Mn, Co, Ni \end{cases}$$

În aceste combinații complexe, piridina se leagă de atomul metalic central prin legătură coordinativă (donor-acceptor) ca și NH_3, rezultînd

precipitate colorate caracteristic. Precipitatele sînt cristaline, ușor filtrabile, se spală ușor și, prin calcinare, se pot transforma în oxizii metalici respectivi, care se cîntăresc. Prin spălare cu alcool și eter și uscare în vid, se cîntăresc ca atare sub formă de complecși, după metodele *Gh. Spacu* și *J. Dick* (1927). Pentru a împiedica dizolvarea și disocierea complecșilor formați, soluțiile de spălare conțin puțină piridină și NH_4SCN sau numai piridină.

Prin cîntărirea complexului ca atare, precizia metodei crește deoarece elementul metalic este cuprins în cantitate mică într-o moleculă cu greutate mare, ceea ce permite și dozări microgravimetrice. De exemplu :

CuO cu masă mol. 79,54 conține 79,89% Cu

$[CuPy_2(SCN)_2]$ cu masă mol. 337,80 conține 18,84% Cu

NiO cu masă mol. 74,69 conține 78,59% Ni

$[NiPy_4](SCN)_2$ cu masă mol. 507,06 conține 11,58% Ni

De aici se vede că o eroare mică repartizată asupra moleculei complexe întregi, afectează foarte puțin procentul atomului central, deci al elementului de dozat, în timp ce la oxidul respectiv, cu masă moleculară mică, eroarea de lucru posibilă se repartizează în cea mai mare parte asupra elementului metalic de dozat, cuprins în procent mare în oxidul cîntărit.

Pe de altă parte, spălarea cu alcool și eter și uscarea în vid scurtează timpul necesar dozării și metodele devin rapide.

Aceste principii de bază au fost inițiate, aplicate și extinse cu mulți ani în urmă de către școala de chimie analitică de la Cluj, sub conducerea prof. *Gh. Spacu*.

Piridinotiocianații complecși se întrebuințează și pentru dozarea volumetrică indirectă a ionilor metalici respectivi, prin titrarea obișnuită a excesului de ioni tiocianici, SCN^-.

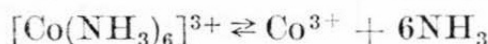
Uneori, piridina poate fi folosită și pentru separarea elementelor trivalente de cele bivalente, de exemplu, pentru separarea Fe^{3+} de Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}.

Formarea complecșilor insolubili $[NiPy_4](SCN)_2$ sau $[NiPy_4](SeCN)_2$, permite dozarea ionului SCN^-, respectiv $SeCN^-$ în prezență de Cl^-, Br^-, I^-.

Utilizîndu-se etilendiamina ca reactiv generator de complecși, se poate doza ionul $S_2O_3^{2-}$ sub formă de $[Ni\,en_3](S_2O_3)$ în prezența ionilor SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_4O_6^{2-}$ și SCN^- (Gh. Spacu și P. Spacu).

Pe baza acelorași principii și plecînd de la amminele complexe solubile în apă, $[Cuen_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $[Cu\,en_2](SO_4)$, $[Co\,en_3]Cl_3$, $[Cr\,en_3]Cl_3 \cdot 3{,}5H_2O$ sau $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ folosite ca reactivi de precipitare, *Gh. Spacu* și colab., între 1933—1939, au stabilit noi metode macro- și microgravimetrice sensibile, precise și rapide, pentru dozarea diferiților ioni metalici.

Acești noi reactivi pentru analiza gravimetrică sînt complecși foarte stabili. Ionul lor complex în soluții apoase are o constantă de nestabilitate foarte mică, de exemplu :



$$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftarrows Co^{3+} + 6NH_3$$

$$K = \frac{[Co^{3+}][NH_3)]^6}{[Co(NH_3)_6]^{3+}} = 6 \cdot 10^{-36}.$$

În afară de aceasta, ionul metalic de dozat este cuprins într-un anion complex format dinainte în soluție, ceea ce mărește și mai mult masa moleculară a complexului insolubil, filtrat și cîntărit după uscare în vid. Iată cîteva exemple :

ionul	*reactivul*	*forma de dozare*
Hg^{2+}	$[Cu\ en_2]^{2+}$	$[Cu\ en_2][HgI_4]$
Cd^{2+}	$[Cu\ en_2]^{2+}$	$[Cu\ en_2][CdI_4]$
Hg^{2+}	$[Cu\ pn_2]^{2+}$	$[Cu\ pn_2][HgI_4]$
Ag^{+}	$[Cu\ pn_2]^{2+}$	$[Cu\ pn_2][AgI_2]_2$

Sub această formă ionii Hg^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+} se pot doza din soluții puternic acide în prezența elementelor din grupa analitică a hidrogenului sulfurat sau din grupa sulfurii de amoniu. Tot așa și ionii :

ionul	*reactivul*	*forma de dozare*
Bi^{3+}	$[Co\ en_3]^{3+}$	$[Co\ en_3][BiI_4]_2I$
Bi^{3+}	$[CoCl_2\ en_2]^{+}$	$[CoCl_2\ en_2]_3[BiCl_6]$
Bi^{3+}	$[Co(SCN)_2en_2]^{+}$	$[Co(SCN)_2en_2][BiI_4]$
Tl^{3+}	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Co(NH_3)_6][TlCl_6]$
Sb^{5+}	$[Cr\ en_3]^{3+}$	$[Cr\ en_3][SbS_4]\cdot 2H_2O$
Mo^{6+}	$[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$	$[CrCl(NH_3)_5][MoS_4]$ ș.a.

Condițiile practice de dozare sînt foarte simple, iar complecșii folosiți ca reactivi de precipitare se pot prepara destul de ușor după sinteze cunoscute în literatură.

Ulterior, alte combinații complexe au fost utilizate ca reactivi de precipitare și de alți autori. De exemplu, *C. Mahr* (1940) folosește $K_3[Cr(SCN)_6]$ pentru precipitarea bismutului sub formă de $Bi[Cr(SCN)_6]$, care se cîntărește după uscare la 120—130°. Se poate doza astfel bismutul alături de crom. Apoi *R. Reissner* (1940) întrebuințează $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ ca reactiv pentru precipitarea cantitativă a mercurului monovalent sub formă de $Hg[Cr(SCN)_4(NH_3)_2)]$ pe care îl calcinează și la urmă cîntărește Cr_2O_3 din greutatea căruia deduce mercurul. Aceasta este o metodă indirectă care nu poate fi tot așa de precisă, ca metoda directă prin cîntărirea precipitatului ca atare. Se cunosc și alte substanțe organice care pot da combinații complexe. De exemplu, acizii oxalic, tartric, citric etc. dau combinații complexe solubile cu Fe^{3+}, Al^{3+} și cu alți ioni trivalenți. Cationii menționați sînt menținuți în soluție, fiind astfel „mascați", permițînd dozarea altor cationi — mai ales cationi bivalenți — care se găsesc prezenți în soluție și care, sau nu se leagă complex cu acizii organici arătați mai sus, sau dacă formează complecși, aceștia au o constantă de instabilitate relativ foarte mare. De exemplu, prin menținerea în soluție cu acid tartric a elementelor trivalente (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+} etc.) se pot doza cu oxichinolină elementele bivalente (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} etc.).

II.5. Formarea și evoluția (învechirea) precipitatelor

Formarea și evoluția precipitatelor spre stări de echilibru stabile nu sînt procese instantanee. Mai întîi în ceea ce privește forma lor, precipitatele pot fi : cleioase, gelatinoase, floconoase, compacte (acestea sînt cele mai greu de filtrat și spălat) ; caseoase, pulverulente, grăunțoase (cele mai ușor de spălat) ; cristaline, mătăsoase etc. De forma și mărimea particulelor precipitatelor depinde și solubilitatea lor. În general precipitatele grăunțoase sînt cele mai insolubile, iar cristalele mici sînt mai solubile decît cele mari.

II.5.1. Formarea precipitatelor

În general, formarea unui precipitat este un fenomen complicat de autocataliză și are loc în mai multe faze : la început, prin adăugare de foarte mici cantități de reactiv, se formează o *soluție a precipitatului*, care, pe măsura adăugării reactivului, devine *saturată* ,apoi *suprasaturată*. În această stare nestabilă, se formează germenii de cristalizare, prin asocierea unui număr mai mic sau mai mare, de ioni sau molecule ale substanței care urmează să precipite. Prin această asociere, numărul total de particule aflate în soluție scade. Germenii de cristalizare cresc prin fixare de noi ioni, pînă la mărimea *particulelor coloidale* care se adună în agregate mai mari, corespunzînd fazei de formare a *microcristalelor*. Microcristalele la rîndul lor se măresc, cele mai mari pe seama celor mai mici, ajungînd astfel la ultima fază de cristalizare.

Într-o soluție puternic suprasaturată se formează un număr mare de germeni de cristalizare și de aceea, într-o astfel de soluție se obține un precipitat fin, cu granule mici.

În soluțiile slab suprasaturate, formarea germenilor de cristalizare se face mult mai încet decît creșterea lor. De aceea, în astfel de soluții precipitarea se face în timp mai îndelungat.

În soluțiile suprasaturate, formarea cristalelor se face mult mai încet la început. Cristalele formate mai întîi grăbesc precipitarea. De aceea, mai ales în cazul precipitatelor cu solubilitate mai mare cum sînt oxalatul de calciu, fosfatul de magneziu și amoniu, sau chiar sulfatul de bariu etc., se recomandă ca la început să se adauge numai cîteva picături din reactivul precipitant. În primul moment soluția rămîne clară și apoi are loc un început de precipitare sub forma unei tulburări fine. Numai după apariția acestei tulburări se adaugă mai departe, încetul cu încetul, reactivul precipitant.

II.5.1.1. Creșterea cristalelor precipitatului. La începutul precipitării se formează cristale de diferite mărimi, deoarece substanța nu se precipită deodată cantitativ, ci în mod progresiv. Creșterea granulelor de precipitat se produce *în timp*, pentru care scop în unele cazuri soluția se lasă să stea mai multe ore sau chiar *peste noapte*, înainte de filtrare.

Creșterea cristalelor mari pe seama celor mai mici nu se face prin alipirea cristalelor mai mici la cele mai mari, ci printr-o trecere a substan-

ței din cristalele mici pe cele mari, ionii din soluție servind de vehicul. În anumite condiții, fenomenul se poate urmări la microscop, cînd se poate observa cum cristalele mărunte se micșorează din ce în ce pînă dispar. În același timp, cristalele mari cresc fără a veni în contact cu cristalele mici. Este un fenomen ce se aseamănă cu o distilare izotermă, de la cristalele mici cu tensiune de vapori mai mare către cristalele mari cu tensiune de vapori mai mică. În jurul cristalelor mari *soluția este suprasaturată*. Cînd substanța se depune pe cristalele mari, *soluția devine nesaturată* față de cristalele mici. Atunci, o parte din cristalele mici vor trece în soluție pentru a o satura. Fenomenul continuă pînă ce cristalele mici dispar, mărind pe cele mari.

În realitate, la suprafața și chiar în interiorul cristalelor există un schimb neîncetat cu ionii din soluție. Atît timp cît soluția este suprasaturată, numărul de ioni care se fixează pe cristal este mai mare decît numărul ionilor care părăsesc cristalul, tinzînd astfel spre un echilibru între cristalul perfect format și soluția saturată în jurul lui. La echilibru activitatea fazei solide este egală cu activitatea în soluția saturată. Ionii așezați imperfect în rețeaua cristalină sînt mai activi, au o „solubilitate" mai mare și au o tendință mai accentuată de a trece în soluție decît ionii așezați exact în rețeaua cristalină. Dar încetul cu încetul cristalul capătă forme perfecte și solubilitatea scade odată cu mărirea lui.

Creșterea microcristalelor este favorizată și prin *agitarea* soluției în care are loc precipitarea. Prin agitare, cristalele deja formate se aduc în contact cu noi cantități de ioni din soluție și cristalele cresc.

Formarea cristalelor regulate, mai puțin solubile, depinde de viteza cu care ionii se ordonează în rețeaua cristalină. Această viteză este mai mare la formarea sărurilor ($AgCl$, $BaSO_4$ etc.) și mai mică la formarea hidroxizilor ($Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ etc.).

Pe de altă parte se știe că o substanță oarecare are o suprafață cu atît mai mare, cu cît gradul ei de dispersie este mai mare și, de aceea, fenomenul de mărire al granulelor unui precipitat se mai poate explica și datorită faptului că precipitatul își micșorează suprafața. Tensiunea superficială imprimă substanței solide fin divizată, o tendință spre a-și micșora suprafața totală prin creșterea microcristalelor respective. Datorită acestei micșorări de suprafață, unele precipitate care la început sînt floconoase (ca fosfatul de amoniu și metale bivalente : Zn, Cd, Mn, Co..) devin cristaline prin ședere și ușoară încălzire.

II.5.1.2. Influența temperaturii la formarea precipitatelor. Fenomenul măririi cristalelor are loc cu o viteză mai mare cînd temperatura este mai ridicată ; de aceea, majoritatea precipitărilor se fac la 70—80° sau chiar la fierbere. Căldura favorizează și grăbește transformarea microcristalelor în cristale mai mari. Pentru ca precipitatele fine, cristaline sau amorfe, să se transforme în granule mai mari ușor de filtrat, soluțiile în care se află precipitatele se mențin mai mult timp pe o baie de apă în fierbere.

Prin urmare, prin încălzire, precipitatele amorfe au tendința să se transforme în precipitate cristaline, iar cristalele imperfecte își perfecționează rețeaua cristalină, se măresc și solubilitatea lor scade.

Precipitatele se pot separa în forme diferite de cristalizare (polimorfism) sau cu număr diferit de molecule de solvent de cristalizare. Una din formele de cristalizare este metastabilă, mai solubilă și are

tendința să treacă în forma stabilă, mai puțin solubilă, avînd și o energie de rețea mai mică. De exemplu, sulfura de mercur precipită din soluții acide sub formă cubică, metastabilă, cu $PS_{HgS} = 1,6 \cdot 10^{-52}$, care cu timpul trece în forma trigonală, stabilă, cu $PS_{HgS} = 4 \cdot 10^{-53}$. Deci trecerea formei metastabile în forma stabilă poate avea loc fie prin ridicarea temperaturii, fie prin îmbătrînirea (maturarea) precipitatului în timp.

În general, dizolvarea sărurilor este însoțită de un proces endotermic, deci solubilitatea lor crește odată cu creșterea temperaturii (principiul lui Le Chatelier). Dar dacă diferența între solubilitatea unui precipitat la temperatura camerei, față de cea de la temperatura de fierbere a soluției este mică, atunci este avantajos ca filtrarea precipitatului să se facă la cald, deoarece viscozitatea soluției se micșorează și filtrarea se face rapid (cazul precipitării $Fe(OH)_3$ ș.a.).

Cînd însă solubilitatea precipitatelor la cald este mult mai mare decît la temperatura camerei, atunci filtrarea trebuie executată după ce soluția cu precipitat se răcește (de exemplu, AgCl este de circa 15 ori mai solubilă la 100° decît la temperatura camerei).

Evoluția precipitatelor (învechirea, îmbătrînirea) poate fi provocată și prin transformarea lor spontană într-o modificație cristalină mai stabilă sau printr-o deshidratare spontană a precipitatului.

II.5.1.3. Efectul dizolvantului. Solubilitatea unor săruri în solvenți cu constante dielectrice mici este mai mică decît în solvenți cu constante dielectrice mari. În general, substanțele polare sînt mai solubile în solvenți polari, iar substanțele nepolare în solvenți nepolari. În consecință, în mod practic se poate modifica solubilitatea unei substanțe schimbînd fie proprietățile dizolvantului, fie pe cele ale substanței dizolvate. De exemplu, ionii de Pb^{2+} precipită cantitativ ca $PbSO_4$ sau ionii de K^+ ca $KClO_4$, prin adaos de alcool. Tot așa, prin adaos de alcool, solubilitatea $CaSO_4$ este mult redusă și precipitarea este aproape cantitativă după mai multe ore de repaus.

În cazul precipitării ionilor de SO_4^{2-} cu $BaCl_2$, în afară de faptul că precipitarea se face la fierbere, se mai adaugă și acid clorhidric pentru ca precipitatul să fie grăunjos și ușor de filtrat. Însă acidul clorhidric nu trebuie să fie în cantitate prea mare, deoarece mărește solubilitatea $BaSO_4$ rezultat.

De aceea, trebuie observat ca acest avantaj la folosirea solvenților amestecați să nu fie micșorat prin diluare. Deci se vor alege în așa fel amestecul de solvenți și alți parametri încît reacția de precipitare să fie cît mai avansată, cît mai aproape de cantitativă.

II.5.2. Reguli de precipitare cantitativă

II.5.2.1. Observații generale. Precipitările trebuie să se facă, pe cît posibil, numai în pahare, deoarece astfel se poate observa mai ușor dacă precipitarea s-a sfîrșit sau dacă precipitatul a fost adus cantitativ pe filtru, ceea ce este mai greu de observat cînd precipitările se fac în capsule. Capsulele de porțelan se vor utiliza numai atunci cînd precipitările se fac în sau cu soluții puternic alcaline, care atacă mult mai ușor sticla decît glazura porțelanului, putînd astfel să impurifice precipitatul.

Volumul lichidului în care se face precipitarea va fi luat întotdeauna în raport cu solubilitatea precipitatului, ținîndu-se seama și de volumul reactivului precipitant care urmează să se adauge.

Nu se toarnă dintr-o dată toată cantitatea reactivului precipitant, ci reactivul se adaugă picătură cu picătură, cu o pipetă, cu o biuretă, cu o sticlă picurătoare etc. La transvazare, la adăugarea reactivului precipitant, ca și a oricărei soluții, lichidele se lasă să curgă pe vergea, pe pereții paharului sau se picură numai de la o mică înălțime deasupra soluției din pahar, pentru a se evita pierderi prin stropire.

Pentru a evita suprasaturarea locală, în timpul adăugării reactivului precipitant se va agita soluția din pahar cu o vergea de sticlă, fără a freca pereții paharului deoarece, mai ales precipitatele cristaline se prind în dungi pe pereți pe urma vergelei și numai cu greu se mai pot îndepărta mecanic, pentru ca să poată fi aduse cantitativ pe filtru. Cu toate acestea, starea de suprasaturare este deranjată uneori tocmai prin această acțiune mecanică a frecării vergelei de pereții paharului, cînd se formează urme ascuțite care favorizează adsorbția ionilor ce servesc ca punct de plecare pentru formarea cristalelor. Nu trebuie să se abuzeze însă de acest mijloc, căci și sticla paharului se roade, iar sfărîmăturile ei impurifică precipitatul, ducînd la rezultate false.

Este importantă și ordinea de precipitare, ordinea în care se adaugă diferiții reactivi, precum și timpul de menținere al precipitatului în mediul de reacție. De obicei, pentru maturare (învechire) precipitatele se lasă în repaus oarecare timp, indicat prin procedeul de precipitare. Timpul de maturare depinde de natura precipitatului și de celelalte condiții de lucru : agitare, încălzire, reglarea pH-ului. Prin reglarea pH-ului se asigură formarea unui precipitat macrocristalin. De obicei se realizează un pH acid. De asemenea, prezența în soluție a anumitor electroliți străini influențează structura precipitatului.

II.5.2.2. Reguli de precipitare cu hidrogen sulfurat. La precipitare cu hidrogen sulfurat trebuie să se evite totdeauna adăugarea unei cantități prea mari de acid, din cauza solubilității sulfurilor. Totuși, acidul fiind un electrolit, împiedică precipitarea sulfurilor sub formă coloidală. Această tendință o au sulfurile de As, Cu, Fe, dar mai ales cele de Zn, Mn, Ni și Co. Precipitarea sulfurilor metalice se face de obicei în prezență de HCl, uneori în prezență de H_2SO_4 diluat și mai rar în prezență de acid acetic.

În general, se va evita prezența oricărui oxidant : acid azotos (nitriți), acid azotic concentrat, halogeni liberi, amestec de HCl și HNO_3, azotați, săruri ferice în mari cantități, apă oxigenată, cloriți etc., care oxidează H_2S la sulf și impurifică astfel sulfura metalică. Această impurificare este o sursă de mari erori, în special în cazul cînd sulfurile urmează să fie determinate prin cîntărire ca atare (de ex. HgS). Sulful elementar devenit liber mărește solubilitatea sulfurilor metalice prin formare de polisulfuri solubile. Pe de altă parte, sulful separat rămîne mult timp sub formă coloidală, îngreunînd observarea sfîrșitului precipitării. Prezența unor cantități mari de săruri neutre mărește solubilitatea unor sulfuri, de exemplu a celor de Pb, de Cu sau de Cd, mai ales cînd aceste elemente sînt în cantitate mică. Din aceste cauze, condițiile de precipitare ale metalelor grele sub formă de sulfuri sînt destul de variate de la un metal la altul și de aceea este necesar să se respecte cu grijă toate amănuntele metodelor indicate, mai ales cînd este vorba de separarea elementelor.

Pentru determinări cantitative, precipitarea cu H_2S se face aproape totdeauna numai în pahare. Soluția nu trebuie să ocupe decît cel mult 3/4 din capacitatea paharului, care totdeauna se va acoperi cu o sticlă de ceas, iar tubul prin care se aduce H_2S va trece prin spațiul lăsat liber între marginea paharului și marginea sticlei de ceas. Tubul acesta, legat cu ajutorul unui tub de cauciuc de vasul spălător al gazului (fig. 36),

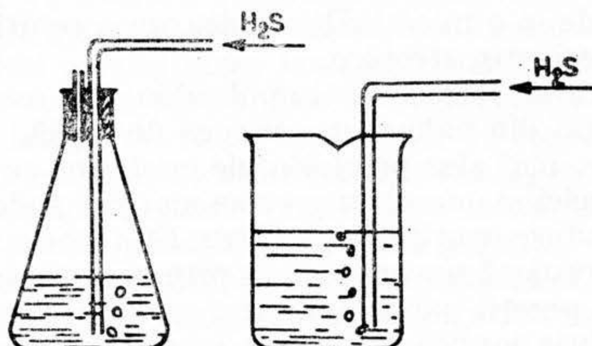


Fig. 36. — Precipitare cu gaze-reactiv.

nu trebuie să atingă fundul paharului, ci va rămîne circa 1 cm distanță de acesta. Pentru ca să nu se depună precipitat în interiorul tubului, tubul trebuie să fie curat și uscat, fiind spălat în prealabil cu o soluție alcalină de $KMnO_4$ și apoi cu apă distilată. Se dă drumul H_2S gazos să treacă prin tub înainte de a fi introdus în soluția în care se va face precipitarea sulfurii.

La sfîrșitul precipitării, se scoate întîi tubul din soluție și numai după aceea se oprește curentul de gaz. Apoi tubul se poate introduce din nou în soluție și va servi drept vergea în timpul filtrării. Cînd, cu toate aceste precauții, s-a prins sulfură în interiorul tubului, aceasta se îndepărtează cu o pană potrivit tăiată și degresată și se suflă prin tub soluție cu care urmează să se spele precipitatul. Curentul de gaz nu trebuie să fie puternic, ci debitul lui se va potrivi în așa fel, încît să se poată număra cu ușurință bulele de gaz. Cînd se introduce H_2S prea repede sau prea încet, sulfura se separă în stare coloidală. Deoarece unele sulfuri au o tendință mai accentuată de a forma soluții coloidale, este bine ca, din timp în timp, să se agite puternic chiar cu tubul prin care se aduce gazul H_2S, fără a se întrerupe curentul de gaz. Prin această agitare se favorizează aglomerarea precipitatului coloidal ; agitarea prin barbotarea gazului nu este suficientă.

Înainte de precipitare cu H_2S, soluțiile acidulate se încălzesc pînă la fierbere și apoi gazul se trece pînă ce se răcesc, sau se mențin la temperatura de circa 70°. Sfîrșitul precipitării se poate recunoaște prin aceea că precipitatul se aglomerează și se depune la fund, iar soluția de deasupra rămîne clară. Precipitarea sulfurilor durează 30—60 minute, după cantitatea și natura elementului de precipitat.

La fierberea soluției, înainte de precipitare, trebuie să se țină seamă că unele cloruri, ca $HgCl_2$ și $AsCl_3$, se pot volatiliza o dată cu vaporii de apă ; de aceea fierberea nu trebuie să dureze mult timp.

În unele cazuri speciale, de exemplu, pentru FeS care trebuie lăsată peste noapte, precipitarea se poate face în flacoane conice cu gît larg.

Pentru precipitarea unor sulfuri (As din acid arsenic, Mo, Pt, Re etc.) H_2S trebuie să acționeze sub presiune. În aceste cazuri precipitarea se face mai întîi la rece, prin saturarea soluțiilor cu H_2S, apoi paharele, acoperite bine cu sticle de ceas și fără tubul prin care se aduce gazul, se

încălzesc pe baia de nisip 1—2 ore, iar la urmă se barbotează din nou H_2S un timp scurt. Încălzirea se poate face și într-o autoclavă cu vapori de apă, la presiunea de 2—3 at timp de 30 min. Mai ușor de realizat este următorul procedeu. Precipitarea se face în flacoane de sticlă cu pereții groși și rezistenți, cu gîtul scurt și nu prea strîmt, sau în *sticlă de presiune* cu armătură metalică, ca în fig. 37. După ce s-a făcut saturarea cu H_2S la rece, se astupă flaconul cu un dop de cauciuc, se leagă dopul bine cu o sfoară, se învelește într-o cîrpă umedă și se introduce cu totul, pînă la gîtul sticlei, într-o baie de apă, care se încălzește apoi pînă la fierbere. După 30—60 min de încălzire la fierbere, sulfura este precipitată cantitativ într-o formă ce se filtrează ușor.

Precipitările cu hidrogen sulfurat se fac sub nișă din cauza toxicității gazului. Hidrogenul sulfurat se obține din FeS și HCl concentrat, diluat cu un volum de apă, folosind un aparat Kipp sau altul asemănător cum a fost cel construit de N. Teclu (fig. 38). Aparatul este legat cu un vas



Fig. 37. — Sticlă de presiune cu armătură metalică.

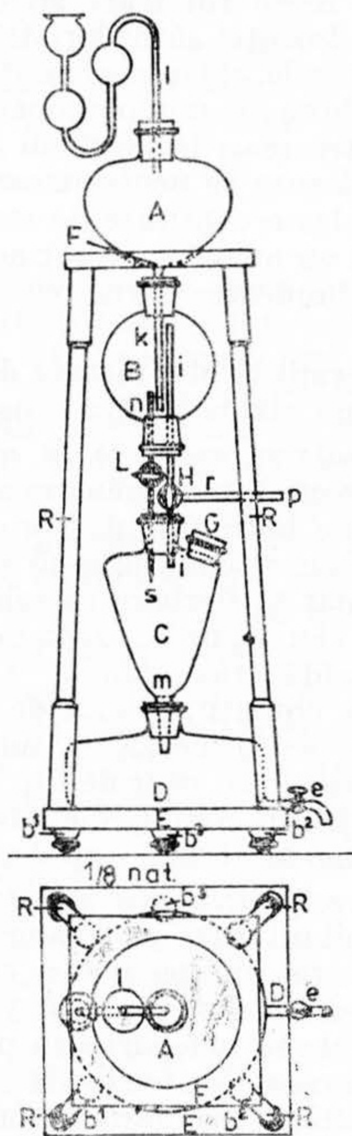


Fig. 38. — Generator de gaze în curent continuu, model N. Teclu: *A.* rezervor cu acid; *B.* balonul care reglează funcționarea aparatului; *C.* balonul cu material generator de gaz (Zn, FeS, $CaCO_3$); *D.* colectorul soluției de sare formată ($ZnCl_2$, $FeCl_2$, $CaCl_2$); *L* și *H.* robinete (H cu 3 căi).

spălător, care se pune în legătură cu tubul prin care se aduce gazul. Pentru lucrări speciale, fine, cînd H_2S nu trebuie să conțină nici urme de AsH_3, gazul se obține din Na_2S tratată cu HCl pur și diluat. După cum s-a arătat (v.p. 93) s-au utilizat și alți reactivi pentru precipitarea sulfurilor metalice (precipitare omogenă).

II.5.2.3. Reguli pentru precipitarea hidroxizilor metalici. În general, hidroxizii metalici precipită sub formă de flocoane sau cu aspect gelatinos. Flocoanele ca și particulele coloidale au o suprafață mare de contact cu soluția. Din această cauză se pot impurifia cu ușurință, reținînd la suprafața lor alți ioni metalici care s-ar găsi concomitent în soluție, ducînd astfel la rezultate analitice prea mari.

Spălarea acestor precipitate, mai ales a celor cu aspect gelatinos, se face greu, din cauză că au și o tendință mare de peptizare (v.p. 113), cauzînd în acest caz pierderi. Purificarea precipitatelor flocoănoase și gelatinoase se face cel mai bine prin dizolvare și reprecipitare. În prezența unor cantități mari de săruri de sodiu și de potasiu, cum se întîmplă la dezagregările cu carbonați alcalini sau sulfat acid de potasiu etc., precipitarea se va repeta de 2—3 ori, așa cum se arată la analiza silicaților.

Prezența electroliților, concomitent cu precipitarea, strică echilibrul coloidal. Acest rol îl are adaosul de săruri de amoniu, care uneori împiedică și adsorbția sărurilor străine. Sărurile de amoniu au și avantajul că, fiind volatile, chiar dacă sînt adsorbite dispar la calcinarea precipitatelor. Sărurile de amoniu însă pot cauza și erori, atunci cînd sînt adăugate în cantități prea mari în decursul analizei. De aceea, cînd se lucrează cu o soluție acidă care se neutralizează cu amoniac, nu mai este necesar să se adauge în plus o cantitate de sare de amoniu, deoarece prin neutralizarea acidului cu amoniac se formează, mai totdeauna, în cantitate suficientă ca să împiedice formarea soluțiilor coloidale.

II.5.2.4. Observații la alte metode de precipitare. În afară de cele descrise există o serie de cazuri relativ deosebite.

a. *Precipitarea omogenă în soluții.* La precipitarea omogenă, reactivul (ionul) precipitant se generează în mod treptat, prin reacții cu viteză mică (reacții de hidroliză, de sinteză „in situ", de decomplexare etc.), chiar în soluția care conține ionii elementului de dozat. Operația se face la cald sau chiar la fierbere în soluție apoasă neutră, cînd se generează ioni OH^- (din cianat, uree...) sau din soluții acide cînd se generează H_2S (din tioacetamidă, tiocarbamat ș.a.).

În aceste condiții, gradul de suprasaturare este mai mic, germenii de cristalizare se formează în număr mai redus, precipitatul rezultat este mai compact, mai ușor de filtrat și spălat, putîndu-se calcina la temperaturi mai joase. Astfel, metodele respective de dozare gravimetrică devin mai comode și mai rapide.

b. La *precipitarea din amestec de solvenți* se folosește un reactiv organic precipitant care se adaugă soluției formată dintr-un dizolvant organic în amestec cu apa și care conține ionii de precipitat.

Se adaugă un sistem tampon corespunzător pH-ului de precipitare, solventul organic se îndepărtează prin volatilizare lentă (pe baie de apă) și astfel precipitarea are loc la pH determinat. De exemplu, așa se procedează la precipitări cu 8-hidroxichinolină a Mg, Zn, Al, Co, Ni, Cu, folosind ca dizolvant amestecuri de apă-alcool sau apă-acetonă. Prin tamponarea respectivă rezultă precipitate cristaline care se pot filtra și spăla ușor.

c. În industrie, uneori, în loc de a se măsura masa precipitatului rezultat în urma unei reacții de precipitare cantitative, se măsoară volumul sau înălțimea coloanei de precipitat, depus prin centrifugare în eprubete de anumită formă și special gradate.

II.6. Impurificarea precipitatelor în timpul formării lor

Cauzele impurificării precipitatelor în timpul formării lor sînt foarte diferite și unele din ele pot să ducă la erori mari în determinările gravimetrice.

Dacă în procesul de formare a combinațiilor greu solubile precipitatul antrenează și alți ioni, care atunci cînd sînt singuri în condiții asemănătoare nu dau combinații greu solubile, se spune că are loc *fenomenul de coprecipitare*.

Coprecipitarea poate avea loc din mai multe cauze. În primul rînd trebuie să se ia în considerare fenomenul de adsorbție care este și mai accentuat cînd precipitatul se separă sub formă coloidală și rămîne sub această formă. Apoi pot avea loc includerea de ioni sau substanțe străine (ocluziunea) în rețeaua cristalină a precipitatului respectiv, formarea de cristale mixte (izomorfism), postprecipitarea etc.

În cele ce urmează se vor examina unele din cauzele principale care duc la impurificarea precipitatelor și posibilitățile de a le evita, sau de a îndepărta impuritățile în vederea obținerii de rezultate cît mai juste.

II.6.1. Adsorbția

După cum se știe, în corpurile solide moleculele, atomii sau ionii ocupă poziții definite unii în raport cu alții. În cristalul unui electrolit un ion este înconjurat de un anumit număr de ioni de semn contrar. În interiorul cristalului forțele electrostatice se echilibrează și determină stabilitatea rețelei cristaline. De exemplu, AgCl cristalizează în sistemul cubic. În spațiu, în interiorul cristalului, ionii de Ag^+ sînt înconjurați de cîte 6 ioni de Cl^-; la rîndul lor, fiecare ion de Cl^- este înconjurat de 6 ioni de Ag^+ și sarcinile de sens contrar se compensează reciproc. La suprafața cristalului, mai ales pe muchii și vîrfuri, cîmpul nu mai este compensat. Din această cauză din soluția înconjurătoare sînt atrași ioni cu sarcină contrară care sînt adsorbiți la suprafața cristalului.

La suprafața de separare cristal-soluție se formează de fapt un strat electric dublu. De exemplu, ionii pozitivi de la marginea rețelei cristalului atrag ionii negativi, iar aceștia, la rîndul lor, atrag ionii pozitivi care se află răspîndiți în soluție, așa cum se arată în schemele următoare :



$$ClAg\cdot Cl^- \,\vdots\, Na^+ \qquad (a)$$

sau



$$AgCl\cdot Ag^+ \,\vdots\, NO_3^- \qquad (b)$$

Dacă se precipită ionii de Cl^- din soluția de NaCl cu $AgNO_3$, precipitatul de AgCl format inițial este înconjurat încă de mulți ioni de Cl^- pe care îi adsoarbe și se formează stratul dublu ca în schema (a). Invers, dacă se adaugă treptat soluție de NaCl în soluția de $AgNO_3$, atunci se formează stratul dublu ca în schema (b), fiind adsorbiți ionii de Ag^+.

Ionii adsorbiți se găsesc într-o continuă mișcare oscilatorie. Unii din ei se rup de pe suprafața adsorbantului, trecînd înapoi în soluție. În acest mod, concomitent cu *adsorbția* se produce și fenomenul invers, *desorb-*

ția. La suprafața de separare precipitat-soluție se stabilește un *echilibru de adsorbție,* cînd vitezele celor două procese contrare se egalează.

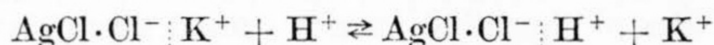
Numărul ionilor adsorbiți poate să varieze și depinde de o serie de factori în limite destul de largi.

În primul rînd, adsorbția fiind un proces de suprafață, ea va fi cu atît mai mare, cu cît va fi mai mare și suprafața precipitatului, depinzînd de gradul de dispersie al substanței precipitatului (vezi formarea soluțiilor coloidale).

Dacă *raportul suprafață-masă este mare,* adică dacă granulele precipitatului sînt foarte mici, atunci numărul de ioni adsorbiți este mare și îngreunează precipitatul, iar ca urmare, în dozările respective se vor obține rezultate prea mari. Dacă cristalele precipitatului sînt mari, *raportul suprafață-masă este mic* și eroarea datorită excesului de ioni adsorbiți devine neînsemnată. Prin urmare, schimbarea gradului de dispersie al precipitatului poate schimba și echilibrul de adsorbție. Cu toate acestea, s-a constatat că ionii din soluție pot fi adsorbiți pe precipitate cu suprafață mare și printr-un proces chimic, cînd ionii de pe suprafața precipitatului se combină cu cei din soluție pentru a forma compuși mai greu solubili sau mai greu disociabili decît precipitatul inițial care interesează.

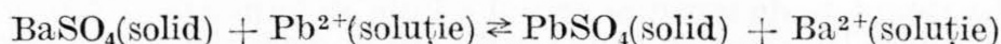
Adsorbția depinde de concentrația ionilor din soluție. Astfel, *dintre doi ioni* aflați în soluție *în aceeași concentrație,* va fi adsorbit preferențial cel cu sarcină mai mare; *dintre doi ioni de aceeași sarcină* va fi adsorbit preferențial acel ion care se află în concentrație mai mare; dintre *doi ioni de aceeași sarcină și de aceeași concentrație,* va fi adsorbit acela care are număr de ordine mai mare sau care poate forma compuși mai greu solubili. În general, cantitatea de substanță adsorbită este proporțională cu concentrația.

Adsorbția ionilor poate avea loc și printr-un schimb ionic fie cu ionii de sens contrar de pe suprafața precipitatului:



$$AgCl \cdot Cl^- \vdots K^+ + H^+ \rightleftarrows AgCl \cdot Cl^- \vdots H^+ + K^+$$

fie cu ionii din rețeaua cristalină:



$$BaSO_4(\text{solid}) + Pb^{2+}(\text{soluție}) \rightleftarrows PbSO_4(\text{solid}) + Ba^{2+}(\text{soluție})$$

Fenomenul de adsorbție este însoțit de obicei de o cedare de căldură, astfel că ridicarea temperaturii provoacă deplasarea echilibrului de adsorbție în direcția desorbției, în conformitate cu principiul lui *Le Chatelier.*

De aceea, practic, se urmărește mărirea granulelor sau a cristalelor precipitatului prin lăsarea lui în repaus mai mult timp, prin încălzire sau prin combinarea acestor două acțiuni — repaus la cald.

Echilibrul de adsorbție mai depinde de natura adsorbantului și de ionii adsorbiți. Un precipitat adsoarbe de preferință proprii săi ioni, ca și cum cristalul ar vrea să continue să crească. De exemplu, AgCl în prezența unui exces de NaCl, adsoarbe ioni de Cl^- înaintea altor ioni ce s-ar afla în soluție.

Ionii adsorbiți de un precipitat pot fi deplasați de către alți ioni din soluție care se adsorb mai puternic. Deplasarea se face potrivit sarcinilor electrice ale ionilor: un ion bivalent deplasează doi ioni monovalenți etc. Ionii de H^+ însă deplasează toți ceilalți ioni, indiferent de sarcina sau numărul lor de ordine. De aceea, la analizele gravimetrice adesea se fac

precipitări în soluţii acidulate, dacă precipitatul nu este solubil în acidul respectiv, iar spălarea unui asemenea precipitat se face cu apă acidulată.

Echilibrul de adsorbţie depinde şi de concentraţiile soluţiilor în care şi cu care se face precipitarea. Cu cît soluţia este mai concentrată, numărul ionilor adsorbiţi creşte şi precipitatul separat este mult impurificat, cauzînd erori mari. De aceea, se recomandă pentru dozările gravimetrice ca precipitarea să se facă în soluţii diluate, ţinîndu-se seama de produsul de solubilitate, iar după maturare şi filtrare să se realizeze o spălare eficientă a precipitatului (v. II. 10 şi II. 11).

II.6.2. Formarea soluţiilor coloidale

Cînd se dizolvă o substanţă în apă sau în alt dizolvant, se obţine un *sistem dispers*. Într-un sistem dispers se distinge mediul dispersant (de exemplu apa) şi faza dispersată (de exemplu, substanţa solidă greu solubilă). După mărimea particulelor care constituie faza dispersă pot exista trei grupe de sisteme disperse:

— *Soluţii propriu-zise*, cu dispersie moleculară, în care dimensiunile particulelor sînt mai mici decît 1 mμ (1μ = micron = $1 \cdot 10^{-3}$mm; mμ = milimicron = $1 \cdot 10^{-6}$mm).

— *Soluţii coloidale* în care dimensiunile particulelor care constituie faza dispersă sînt cuprinse între 1 *mμ* şi 100 mμ.

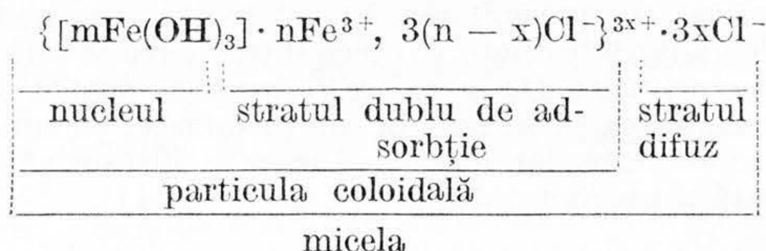
— *Suspensii*, cînd particulele solide ale fazei disperse sînt mai mari decît 100 mμ.

Proprietăţile acestor sisteme depind chiar de gradul lor de dispersie.

În general, precipitatele amorfe sînt practic insolubile în apă, însă unele au tendinţa de a forma soluţii coloidale. Această stare de agregare fizică trebuie evitată pentru analiza gravimetrică. După cum s-a văzut (v. II. 5.1), cînd se formează precipitatul, pe măsură ce soluţia devine saturată, moleculele substanţei care precipită se alătură şi formează, treptat, germenii de cristalizare, iar din aceştia se nasc agregate mici. Agregatele absorb anumiţi ioni din soluţie şi toate particulele se încarcă astfel cu un singur fel de sarcină electrică ce provoacă respingerea electrostatică a particulelor, împiedicîndu-le *flocularea* (precipitarea) şi repartizîndu-le egal în mediul dispersant; se formează astfel o *soluţie coloidală* sau un *sol*.

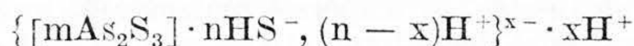
Deşi prin adsorbţie se formează stratul dublu de ioni adsorbiţi şi particulele ar trebui să fie neutre, totuşi, numărul ionilor de sarcină contrară fixaţi în stratul dublu nu este egal. Aceasta se explică prin faptul că particulele coloidale fiind într-o continuă mişcare dezordonată *(mişcarea browniană)*, unii dintre ionii din partea exterioară a stratului dublu, care sînt fixaţi mai slab, rămîn în urmă în mediul dispersant lichid. Astfel, particulele coloidale apar încărcate electric pozitiv sau negativ, după natura substanţei dispersate şi după natura ionilor ce se află în soluţie în condiţiile de lucru. De exemplu, cînd se adaugă treptat o soluţie de clorură ferică într-un volum mare de apă în fierbere, $FeCl_3$ se hidrolizează şi se obţine un sol de $Fe(OH)_3$ de culoare roşie-rubinie. Hidroxidul de fier format absoarbe ionii de Fe^{3+} care, la rîndul lor, atrag ionii de Cl^- de semn contrar, rezultînd astfel particula coloidală cu *stratul dublu de adsorbţie*

mai apropiat și cu ionii de semn contrar mai depărtați, formînd *micela*, care se poate reprezenta schematic astfel:



Deoarece numărul sarcinilor pozitive de la ionii nFe^{3+} adsorbiți este mai mare decît numărul sarcinilor negative de la cei $3(n - x)Cl^-$, *particula coloidală* rămîne încărcată pozitiv ($3x^+$) și aceasta, împreună cu cei $3xCl^-$ ioni mai slab atrași în *stratul difuz*, formează *micela*.

Tot așa se formează și micela sulfurii de arsen rezultată prin acțiunea H_2S asupra unei soluții apoase de H_3AsO_3, la temperatura obișnuită:



Aici particula coloidală este încărcată negativ (x^-).

Particulele soluțiilor coloidale trec prin filtrele obișnuite cu porii de 3000—1000 mμ dar sînt reținute de ultrafiltre cu pori mai mici decît 1000 mμ.

Cînd particulele coloidale au diametrul de 0,01μ, soluțiile par tulburi cînd sînt privite prin reflexie și clare cînd sînt privite prin transparență *(efectul Tyndall)*.

Particulele coloidale sînt vizibile la ultramiscroscop. Soluțiile propriu-zise sînt optic vide.

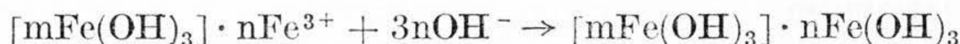
În soluțiile coloidale energia cinetică de mișcare a particulelor este mai mare decît forța de atracție dintre ele și, de aceea particulele nu se depun (nu precipită), ci se repartizează omogen în soluție. Depunerea lor este împiedicată și de faptul că particulele coloidale sînt încărcate cu sarcini electrice de același fel.

În analiza gravimetrică trebuie să se acorde deosebită atenție reacțiilor care pot duce la formarea *solurilor*, de exemplu, sulfuri, hidroxizi metalici, acid silicic, metale, sulf elementar. Sarcinile electrice ale particulelor depind de condițiile de formare a precipitatelor, în general însă, sulfurile, SiO_2, SnO_2, formează particule încărcate negativ, iar hidroxizii metalici și metalele, particule coloidale încărcate pozitiv.

Particulele coloidale adsorb, pe lîngă diferiți ioni, și moleculele dizolvantului, mai ales moleculele polare, cum sînt moleculele de apă, formînd astfel și un înveliș de lichid aderent. Astfel de coloizi se numesc *hidrofili*, cum sînt, de exemplu, acizii siliciului și staniului, ceva mai puțin hidroxizii de Al, Fe, Cr, Mn etc. Metalele și sulfurile metalice formează particule coloidale *hidrofobe*, adică ele nu adsorb cantități mari de apă.

Dacă printr-un mijloc oarecare se distruge stratul dublu de adsorbție, particulele coloidale devin neutre, nu se mai resping, energia lor cinetică ajunge mai mică decît forța de atracție, ele se pot apropia și precipitatul se separă floconos. Fenomenul se numește *floculare* sau *coagulare*.

Coagularea este favorizată prin adaos de electroliți care strică echilibrul coloidal. De exemplu, cînd se adaugă NH_4OH la soluri de hidroxid feric, acestea floculează:



$$[mFe(OH)_3] \cdot nFe^{3+} + 3nOH^- \rightarrow [mFe(OH)_3] \cdot nFe(OH)_3$$

Tot așa, dacă la solul de sulfură de arsen se adaugă HCl, atunci excesul de ioni H^+ neutralizează stratul de adsorbție și sulfura se precipită:



$$[mAs_2S_3] \cdot nHS^- + nH^+ \rightarrow [mAs_2S_3] \cdot nH_2S$$

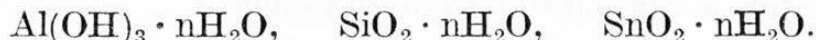
Electroliții adăugați, în general, trebuie să fie electroliți tari și să nu aibă nici o altă acțiune asupra precipitatului. În acest sens precipitarea argintului sub formă de AgCl se face în prezență de acid azotic.

Cantitatea de coagulant necesară pentru flocularea solului depinde de sarcina ionului coagulant. Cu cît valența ionului adăugat este mai mare, cu atît mai puțini ioni sînt necesari pentru a provoca flocularea. De exemplu, pentru precipitarea unui mol de As_2S_3 ar trebui adăugați 500 ioni K^+ sau 10 ioni Mg^{2+} și numai un ion Al^{3+}. Uneori însă este necesară o cantitate foarte mică de coagulant. De exemplu, pentru a precipita 2 g $Fe(OH)_3$ din soluția coloidală, este suficient 1 mg NH_4OH.

Încărcarea electrică a particulelor coloidale nu permite la început decît o înlănțuire a lor numai într-o anumită direcție, în așa fel încît rezultă o rețea de fire care măresc viscozitatea soluției. Cu cît precipitarea continuă, particulele se descarcă treptat, putîndu-se uni în orice direcție. În acest caz, viscozitatea scade, iar precipitatul se adună în flocoane și tinde să se depună. Particulele mai puțin hidratate coagulează mult mai repede și, deoarece viscozitatea nu mai crește, rezultă cu ușurință un precipitat grăunțos.

În general, precipitatele coagulate adsorb ionii care determină coagularea impurificîndu-se și favorizînd uneori coprecipitarea altor ioni din soluție.

Flocularea coloizilor hidrofili dă un gel greu de spălat și care se deshidratează complet foarte greu, chiar prin calcinare îndelungată. Așa sînt $Al(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $Sn(OH)_4$ etc., care mai corect s-ar scrie cu nH_2O, unde n are o valoare mare:



$$Al(OH)_3 \cdot nH_2O, \quad SiO_2 \cdot nH_2O, \quad SnO_2 \cdot nH_2O.$$

Prin spălare, unele precipitate formate prin floculare se *peptizează* și trec prin filtru, mai ales atunci cînd spălarea se face cu apă curată. În aceste condiții, ionii care au provocat coagularea și se găsesc adsorbiți la suprafața flocoanelor, trec parțial în soluție și în aceeași măsură precipitatul trece iarăși în stare coloidală.

De aceea, în majoritatea cazurilor se recomandă ca spălarea precipitatelor să se facă cu ajutorul unei soluții de electrolit potrivit ales și de anumită concentrație. De exemplu, dacă sulfurile (CuS, NiS...) se spală cu apă, chiar dacă aceasta conține H_2S, are loc peptizarea și precipitatul trece parțial prin filtru. Se împiedică acest fenomen, dacă soluția de spălat conține HCl sau HNO_3. Tot așa precipitatul de AgCl se spală cu soluție diluată de acid azotic; hidroxizii metalici se spală cu o soluție de NH_4OH și NH_4Cl etc.

Pentru decontaminarea precipitatelor impurificate prin adsorbție, se dizolvă precipitatul și *se reprecipită* (v.p. 125).

II.6.3. Ocluziunea

Prin *ocluziune* se înțelege includerea mecanică în interiorul cristalelor a unor particule de substanțe străine, care pot fi ioni, atomi, molecule, agregate moleculare, solvent etc., care impurifică precipitatul.

Substanța oclusă este *distribuită neomogen* în precipitat. Condițiile de precipitare (viteza de precipitare, ordinea adăugării reactanților, temperatura ...) au o influență mare asupra gradului de impurificare a precipitatelor prin ocluziune.

De exemplu, cînd, din soluții reci, se separă rapid cristale mărunte, acestea adsorbind la suprafața lor și alți ioni prezenți, continuă să crească cu ionii cristalului inițial. Astfel ionii străini adsorbiți rămîn ocluși în interiorul cristalelor mari.

Prin schimbarea ordinei de adăugare a reactanților se poate accentua sau micșora impurificarea precipitatelor. De exemplu, cînd se precipită ionii de bariu dintr-o soluție de $BaCl_2$, cu ioni de SO_4^{2-}, la început, cînd există ioni de bariu în exces, pe suprafața precipitatului de $BaSO_4$ sînt adsorbiți ioni de Ba^{2+}, iar ionii de semn contrar sînt ioni de Cl^-. Adăugînd ioni de SO_4^{2-} în continuare, ei vor deplasa dar nu în totalitatea lor ionii de Cl^-, astfel că aceștia vor fi ocluși în cristalele de $BaSO_4$. Această impurificare prin ocluziune anionică este și mai pronunțată dacă sînt prezenți ionii NO_3^- sau ClO_3^-. Invers dacă la soluția care conține un sulfat solubil sau acid sulfuric, se adaugă încet soluția unei săriri de bariu, atunci cristalele de $BaSO_4$ vor adsorbi și include anionii SO_4^{2-} aflați în exces.

Prin menținerea precipitatului în soluții, în timpul maturării are loc o recristalizare și perfecționare a rețelei cristaline, eliminînd în bună parte din impuritățile ocluse. Dizolvarea și reprecipitarea din soluție fierbinte și diluată pot să înlăture astfel de impurificări. De asemenea, impuritățile reținute prin ocluziune în timpul precipitării, pot fi reduse mult dacă precipitarea se face în mediu omogen.

II.6.4. Impurificarea precipitatelor prin formare de cristale mixte sau coprecipitare izomorfă

Impurificarea se accentuează cînd precipitatul separat este izomorf cu o altă substanță care se găsește în soluție, formînd cu ea cristale mixte.

Două sau mai multe substanțe care au compoziție chimică asemănătoare și cristalizează în forme cristaline identice se numesc *substanțe izomorfe*. De exemplu, carbonații de Ca, Mg, Fe, Zn, Mn sînt compuși izomorfi, deoarece cristalizează toți în formă romboedrică și au compoziție chimică asemănătoare. Există compuși izomorfi cu ioni comuni, cum sînt carbonații citați sau AgCl și AgBr (cristalizează cubic), dar există și compuși izomorfi care nu sînt asemănători din punct de vedere chimic, de exemplu $NaNO_3$ și $CaCO_3$, care cristalizează în formă trigonal-romboedrică, sau $BaSO_4$ și $KMnO_4$, care cristalizează în sistemul rombic. De aici rezultă că substanțele izomorfe nu trebuie să aibă neapărat o

compoziție chimică asemănătoare, dar este necesar ca ionii lor să aibă raze apropiate și să formeze structuri de rețea asemănătoare (tabela 7).

Tabela 7

Cîțiva compuși izomorfi

Ionul	Raza ionică Å	Forma cristalină	Cristale mixte
Cl^-	1,81	cubică	$mAgCl \cdot nAgBr$
Br^-	1,95		
Ca^{2+}	0,99	trigonal	$mCaCO_3 \cdot nNaNO_3$
Na^+	0,95		
Ba^{2+}	1,35	rombic	$mBaSO_4 \cdot nKMnO_4$
K^+	1,33		
P^{5+}	0,36	rombic	$mMgNH_4PO_4 \cdot nMgNH_4AsO_4$
As^{5+}	0,46		

Compușii izomorfi sînt capabili să se amestece în soluție, în proporții variabile, pentru a forma cristale omogene, sau *cristale mixte*, care se numesc și *soluții solide*.

În amestecurile izomorfe ionii se pot înlocui parțial și reciproc, fără a se modifica forma cristalină. În unele cazuri, soluțiile solide se pot forma într-un domeniu larg de compoziții variabile. În alte cazuri, cristalele mixte nu se pot forma decît între anumite limite de concentrație.

În astfel de cazuri, spălarea, chiar și reprecipitarea nu aduc nici un folos. De aceea este recomandabil ca înainte de precipitare să se facă o separare pe cale chimică a ionilor care pot fi coprecipitați izomorf, de exemplu, reducerea $KMnO_4$ cu H_2O_2 sau precipitarea arsenului ca sulfură, eventual separarea printr-o altă metodă cum ar fi cromatografia sau extracția etc.

Tot o separare pe cale chimică poate fi de folos și în cazul cînd în timpul reacțiilor de formare a precipitatelor pot forma împreună cu alți ioni prezenți în soluție, combinații chimice definite și greu solubile. De exemplu, la precipitarea $Cr(OH)_3$ din sărurile de Cr^{3+} cu soluții alcaline în prezență de unii ioni bivalenți ca Mg^{2+} sau Zn^{2+} etc., precipită și $Mg(CrO_2)_2$ sau $Zn(CrO_2)_2$, cromiți greu solubili. În acest caz, pentru separare, ionii de Cr^{3+} se vor oxida pînă la CrO_4^{2-}, care nu mai precipită cu soluții alcaline. Uneori pot fi utilizate solvirea și reprecipitarea repetată, ca în cazul îndepărtării oxalatului de magneziu care coprecipită cu oxalatul de calciu.

II.7. Coprecipitarea și separarea urmelor de elemente

Cu toate că fenomenul de coprecipitare este nedorit, totuși uneori el este utilizat în mersul analizei chimice, în special pentru antrenarea și separarea urmelor de elemente. Ionii elementelor rare aflați în urme în volum

mare de soluție se pot separa prin adăugarea unui *colector* care antrenează prin coprecipitare ionii cercetați. Acest procedeu se folosește mai ales în radiochimie, dar și în analiza obișnuită. La alegerea colectorului trebuie să se țină seama ca el să nu împiedice identificarea ionului urmărit și precipitat împreună cu colectorul. De exemplu, în analiza obișnuită, pentru separarea urmelor de ioni de Pb^{2+}, se adaugă soluției o cantitate mică de $CaCl_2$ și apoi Na_2CO_3. Prin formarea precipitatului de $CaCO_3$ se rețin ionii de Pb^{2+} care pot fi identificați ulterior, printr-o reacție cu ditizonă sau alt reactiv, după dizolvarea precipitatului în acid acetic. Tot așa, pentru precipitarea urmelor de Cu^{2+} se adaugă puțină ZnS, iar pentru urmele de Zn^{2+} se adaugă HgS. Folosind $Fe(OH)_3$ drept colector, sînt antrenate urme de ionii Ga, In, Tl, Ge, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, U, Ra ; $Al(OH)_3$ antrenează Ti, Th, V, W, U ; PbS pentru Au, metale platinice ; $BaSO_4$ sau $PbCrO_4$ antrenează Ra, Th ; etc. Uneori se folosește formarea complecșilor interni pentru colectarea a mici cantități de ioni metalici. De exemplu, urme de Sn^{2+} sau Ti^{4+} sînt coprecipitate prin acțiunea cupferonului în prezență de cupferonat de fier.

În radiochimie, odată cu precipitarea $BaSO_4$ sau a $BaCrO_4$ ($PbCrO_4$) sînt coprecipitate și cantități foarte mici de Ra^{2+}, deși produsul de solubilitate a sulfatului sau cromatului de radiu nu este depășit. Coprecipitarea este favorizată de o agitare moderată. Coprecipitarea elementului radioactiv aflat în urme va avea loc dacă el formează cu anionul precipitatului un compus care cristalizează izomorf sau, în lipsa izomorfismului, va forma un compus greu solubil și dacă sarcina radioelementului este de semn contrar cu sarcina suprafeței fazei solide. (O. Hahn și Fajans).

La separarea radioelementelor în urme contribuie și celelalte fenomene de coprecipitare (adsorbție, ocluzie etc.) și se aplică și alte metode (schimb ionic, extracție ș.a.).

II.8. Postprecipitarea

Fenomenul de depunere succesivă a unor impurități din soluție, după ce precipitatul principal s-a separat în cea mai mare parte, se numește *postprecipitare*. Acest fenomen are loc mai ales atunci cînd impuritățile au tendință accentuată de a forma soluții suprasaturate stabile. Postprecipitarea este indusă de formarea precipitatului primar. În general, formele cristaline ale precipitatului principal și postprecipitatului sînt diferite, dar ele pot fi și izomorfe. În analiza chimică se observă fenomenul de postprecipitare în cazul formării sulfurilor din grupa a doua analitică, în prezența ionilor din grupa a treia, mai ales atunci cînd, de exemplu, CuS, HgS sau Bi_2S_3 etc. sînt lăsate timp îndelungat să sedimenteze. Sulfurile metalice precipitate în soluție acidă adsorb la suprafața lor un strat de H_2S, de exemplu, $(mCuS)\cdot nH_2S$. Dacă în soluție se găsesc ioni de Zn^{2+} (cazul alamei), aceștia — cu toată concentrația mare a ionilor H^+ — vor precipita ca ZnS la suprafața CuS, datorită faptului că la suprafața sulfurii de cupru concentrația H_2S este mai ridicată și disociată în ioni care reacționează mai ușor cu Zn^{2+}. Pentru a se evita această postprecipitare a ionilor de zinc, este necesar ca precipitatul de CuS să se filtreze repede, înainte de a sedimenta. Uneori se recomandă ca precipitatul de sulfuri, separat prin filtrare, să se dizolve și să se reprecipite într-o soluție mult

mai diluată, iar filtratele să se unească și să se determine zincul. Postprecipitare se întîlnește și la precipitarea calciului ca oxalat de calciu în prezența ionului de magneziu. Și aici se recomandă dizolvarea și reprecipitarea.

Pentru a se evita postprecipitarea, să nu se lase prea mult timp precipitatul dorit în contact cu soluția în care există mai mulți alți ioni decît cel urmărit să fie separat și dozat.

II.9. Îmbătrînirea precipitatelor

Îmbătrînirea este favorizată sau defavorizată după condițiile de precipitare. De exemplu, unii ioni comuni cu ionii precipitatului favorizează îmbătrînirea, alții nu. Astfel, un exces de ioni de Cl^- favorizează cristalizarea AgCl, dar în prezența unui exces de ioni Ag^+, acești ioni adsorbiți împiedică cristalizarea. În primul caz, probabil că se formează ionii complecși $AgCl_2^-$, care măresc solubilitatea precipitatului și astfel ușurează recristalizarea.

Viteza de îmbătrînire este influențată și de natura solventului, de structura precipitatului, de temperatură etc. De exemplu, substanțele coloide îmbătrînesc mult mai greu decît precipitatele cristaline. Căldura, prin agitare termică, modifică structura morfologică a particulelor precipitatului grăbind maturarea. În timpul maturizării, mai ales la cald, compușii metastabili trec în forme stabile. De exemplu, precipitatul de $Fe(OH)_3$ amorf trece în forma cristalizată de hematită, Fe_2O_3, romboedrică ; tot așa, dintr-o formă de hidrat mai puțin stabil trece în alt hidrat mai stabil :

$$\underset{\text{metastabil}}{CaC_2O_4 \cdot 3(2)H_2O} \rightarrow \underset{\text{stabil}}{CaC_2O_4 \cdot H_2O}$$

În analiza gravimetrică, cînd trebuie să se obțină precipitate cît mai pure, cristale cît mai perfecte, de dimensiuni suficient de mari pentru ca suprafața de adsorbție să fie cît mai mică, se recomandă, în general, acele condiții care favorizează formarea lor. Astfel, precipitarea se va face în soluții diluate, adesea la cald ; se va lăsa în repaus timp suficient, dar nu prea lung, pentru ca precipitatul să evolueze (maturare, îmbătrînire) ; se va face o spălare convenabilă a precipitatelor sau mai întîi se vor dizolva și reprecipita. Repetînd aceste condiții de lucru, erorile datorate coprecipitării se micșorează.

II.10. Filtrarea precipitatelor

Filtrarea este operația cu ajutorul căreia se poate separa, în mod mecanic, un corp solid dintr-un lichid sau un precipitat dintr-o soluție. Pentru acest scop se întrebuințează filtre alcătuite din diferite materiale : hîrtie, porțelan poros, sticlă poroasă, azbest etc. Porii filtrelor întrebuințate trebuie să fie mai mici decît mărimea particulelor care formează precipitatele (v. p. 22).

II.10.1. Filtrarea prin hîrtie de filtru

Hîrtiile de filtru pentru analiza cantitativă gravimetrică sînt tratate cu acid clorhidric și acid fluorhidric pentru a îndepărta din ele substanțele minerale și mai ales silicea. Acestea sînt așa-numitele hîrtii de filtru „fără cenușă". În realitate ele au cenușă, însă atît de puțină, încît nu influențează rezultatele analizelor, greutatea cenușii fiind de 0,1 mg pentru un filtru cu diametru de 12 cm.

Mărimea filtrelor se alege după cantitatea precipitatului care urmează să fie filtrat și nu după volumul soluției în care se găsește precipitatul. În general se întrebuințează rondele de 9 și de 11 cm.

Viteza de filtrare depinde de mărimea porilor filtrului, de temperatura la care se face filtrarea, de presiunea exercitată asupra lichidului care se filtrează și de unele fenomene de suprafață.

Anumite fenomene de suprafață influențează proprietățile stratului de filtru, cum sînt hidratarea sau umflarea, adeziunea, adsorbția ș.a. mai ales în cazul filtrelor alcătuite din materiale hidrofile. Dacă materialul filtrului leagă apa, se umflă și se micșorează astfel diametrul capilarelor și viteza de filtrare se micșorează. Adeziunea și adsorbția lichidului și a particulelor de precipitat la pereții capilarelor duc la același rezultat. În general, precipitatele prea fine astupă porii filtrelor și micșorează viteza de filtrare; de aceea se urmărește să se obțină precipitate cu particule cît mai mari.

De cîte ori solubilitatea precipitatelor o permite, filtrarea se va face la cald. La temperatură mai ridicată, viscozitatea lichidelor (soluțiilor) este mai mică și aceasta ușurează filtrarea. Dar o dată cu creșterea temperaturii crește și solubilitatea solidelor. Din această cauză, atunci cînd se face precipitarea la cald, înainte de a se filtra se lasă soluția să se răcească. Filtrarea la cald nu se face decît atunci cînd metoda de dozare o prescrie, fiind permisă de solubilitatea foarte redusă a precipitatului.

Viteza de filtrare mai depinde și de forma pîlniei și de felul cum este fixat filtrul în pîlnie. Pîlniile cele mai potrivite au unghiul conului de 60°, deschiderea de 7 cm în diametru, tubul de scurgere de cel puțin 10 cm lungime și 3—4 mm diametrul interior. Tuburile de scurgere prea înguste micșorează viteza filtrării din cauza tensiunii superficiale prea mari. Rondela de hîrtie se îndoaie de două ori pe diametru, obținîndu-se un sfert de cerc cu patru foi. Se desfac trei foi într-o parte și una în cealaltă, deschizîndu-se astfel ca să formeze un con asemănător cu conul pîlniei în care se așază. Dacă unghiul conului este mai mare de 60°, atunci, după ce rondela de filtru s-a îndoit odată, pentru a obține un semicerc, la a doua îndoitură a filtrului nu se mai suprapune exact ca să formeze un sfert de cerc, ci ceva mai înăuntru, încît de o parte să se formeze un sector de cerc cu unghiul la centru mai mare de 90°, iar de cealaltă parte să rămînă un sector de cerc cu unghiul la centru mai mic de 90°. Se desface acum partea mai mare singură și se potrivește pe pîlnie. Dacă unghiul conului pîlniei este mai mic, atunci se desface partea filtrului cu unghiul la centru mai mic. După ce s-a potrivit hîrtia uscată pe pîlnie, se umezește cu apă distilată, se presează cu degetele în așa fel ca să adere perfect pe pereții pîlniei, mai ales la marginea de sus a filtrului, fără să rămînă canale sau bule de aer între sticlă și hîrtie. Acum se astupă cu degetul tubul de scurgere al pîlniei, se umple pîlnia cu apă, se ridică puțin hîrtia de filtru, se

îndepărtează degetul și, în momentul cînd apa curge, se lasă jos filtrul și se presează din nou ca să adere la pereții pîlniei.

Apa trebuie să curgă în coloană plină fără bule de aer și chiar cînd filtrul s-a golit, tubul de scurgere și spațiul dintre vîrful conului hîrtiei de filtru și pereții pîlniei trebuie să rămînă complet plin cu apă, de asemenea, fără bule de aer. Fixînd astfel filtrul, filtrarea se face ușor, deoarece la presiunea atmosferică, în afară de porii filtrului și de temperatură, viteza de filtrare depinde numai de presiunea hidrostatică a coloanei de lichid ce filtrează. Tubul de scurgere fiind mereu complet plin cu lichid, această coloană fiind mai lungă, filtrarea se face mai ușor chiar cînd nivelul lichidului din conul pîlniei scade pînă ce se golește.

Pîlnia se sprijină în timpul filtrării pe un stativ potrivit din lemn, sticlă, porțelan etc. Capul tubului de scurgere al pîlniilor, de obicei, este tăiat oblic. În timpul filtrării vîrful tăieturii se va lipi de pereții paharului în care se prinde soluția filtrată, fără ca să intre însă în soluția filtrată (fig. 39).

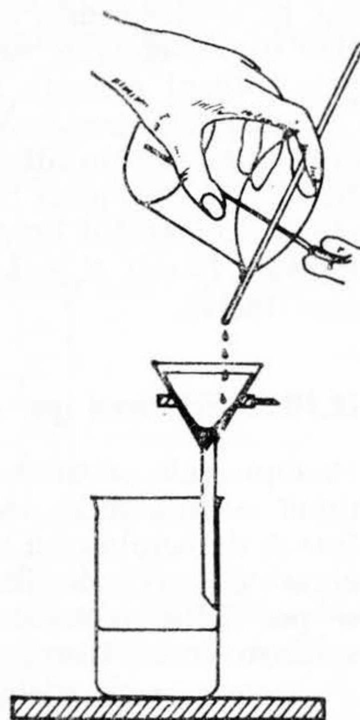


Fig. 39. — Modul de aranjare a pîlniei, a filtrului și de aducere a precipitatului pe filtru, spălare.

Marginea hîrtiei de filtru va fi mai jos cu 1 cm de la marginea pîlniei (fig. 39). Nu se va începe filtrarea decît după ce precipitatul s-a depus la fundul paharului. Pentru aceasta se așteaptă cîtva timp, uneori chiar mai multe ore. Cînd se filtrează, se sprijină ciocul paharului pe vergeaua care a servit la agitare în timpul precipitării; soluția se prelinge astfel de-a lungul vergelei și curge în pîlnie pe pereții conului, nu direct în vîrful conului hîrtiei de filtru. Filtrul nu se umple pînă la marginea sa cu soluția care se filtrează, ci cu 0,5 cm mai jos. Prin aceasta se împiedică ridicarea precipitatului pe pereții pîlniei, deasupra hîrtiei de filtru, datorită forței capilare a lichidului.

După ce soluția s-a decantat încet, fără să se agite precipitatul, se aduce și acesta pe filtru, cu apă sau cu soluția de spălare, care se află într-un stropitor. Se pune vergeaua orizontal pe buza paharului, se prind cu mîna stîngă vergeaua și paharul, iar cu dreapta se ține stropitorul din care se suflă o șuviță de apă de spălare. Cu degetul arătător și mijlociu se manevrează vîrful stropitorului (fig. 2 și 39), stropind pereții paharului de jur împrejur și lăsînd lichidul ce antrenează precipitatul să curgă pe filtru de-a lungul vergelei. Precipitatul nu trebuie să ocupe mai mult de a treia parte din capacitatea filtratului.

În timpul filtrării, pîlnia nu trebuie să se golească complet de soluție, deoarece se întîmplă să se golească și tubul de scurgere, care nu se mai umple apoi și lichidul filtrează făcînd bule de aer, ceea ce încetinește filtrarea. Dacă se fixează hîrtia de filtru cum s-a arătat mai sus, acest lucru se întîmplă mult mai rar, sau deloc, atunci cînd pîlnia are dimensiuni potrivite. De asemenea, pîlnia nu trebuie să se golească, mai ales în cazul precipitatelor care se pot oxida la aer, cum este CuS, iar în timpul filtrării, pîlnia se va ține pe cît posibil acoperită cu o sticlă de ceas.

Precipitatul care rămîne prins pe pereții paharului se aduce pe filtru cu ajutorul șuviței de apă — suflată cu stropitorul — sau cu ajutorul

unei bucăți mici de hîrtie de filtru cantitativă, atunci cînd precipitatul urmează să fie calcinat. Această operație se poate face mai ales pentru precipitatele gelatinoase $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ ș.a. Precipitatele cristaline se desprind de pe pereții paharului prin frecarea lor cu o vergea prevăzută la un capăt cu o bucățică de tub de cauciuc. Acest fel de vergea nu se va introduce niciodată în soluția în care se face precipitarea, ci se va întrebuința numai la sfîrșitul filtrării ca să se aducă urmele de precipitat rămas aderent de pereții paharului. Pentru ca particulele de precipitat să se desprindă mai ușor de pe pereții paharului, și să nu se prindă nici de cauciuc, se adaugă 2—3 ml de alcool diluat (50%), atunci cînd precipitatul nu este solubil în alcool.

Uneori, particulele foarte fine de precipitat trec prin porii filtrelor și tulbură soluția filtrată. În acest caz se refiltrează de 2—3 ori pe același filtru, pînă ce porii filtrului se micșorează corespunzător și soluția trece clară. În filtratul limpede se adaugă una-două picături din reactivul precipitant folosit și se lasă puțin pentru a observa dacă precipitarea a fost cantitativă.

II.10.2. Filtrarea pe creuzete filtrante

Precipitatele cristaline și amorfe care urmează să fie cîntărite ca atare, după o prealabilă uscare (de exemplu, $AgCl$, $BaSO_4$, precipitatele sub formă de combinații complexe), precum și acele precipitate care prin calcinare cu hîrtia de filtru pot suferi o reducere (exemplu, $MgNH_4AsO_4$ etc.) se pot filtra pe creuzete filtrante folosind o presiune redusă obținută cu ajutorul unei trompe de apă (se aspiră la trompă).

Creuzetele filtrante cunoscute sînt creuzetele Gooch de porțelan sau creuzete filtrante Gooch-Neubauer de platină. După anul 1924, au început să fie folosite creuzetele filtrante de sticlă (v.p. 22) sau de porțelan cu fund poros. Creuzetele filtrante de sticlă nu se pot încălzi la temperaturi mai mari de 300°. Creuzetele filtrante de porțelan se pot calcina la un bec puternic sau în cuptor electric, dacă fundul lor poros este apărat de o capsulă mică specială de porțelan sau, în lipsă, de un creuzet de porțelan obișnuit.

În comerț se găsesc creuzete filtrante de forme și mărimi diferite și cu diferite mărimi de pori. Pentru cele mai multe precipitate sînt indicate creuzetele filtrante de sticlă G_3 sau de porțelan A_2. Pentru precipitatele fine se întrebuințează creuzetele G_4, respectiv A_1 (v.p. 22, 26).

Regulile de filtrare descrise mai sus pentru cazul cînd se face filtrarea pe hîrtie de filtru, se vor respecta și în cazul creuzetelor filtrante. Pentru filtrare, creuzetele filtrante se fixează cu ajutorul unui inel de cauciuc într-o pîlnie cilindrică de mărime potrivită. Pîlnia, la rîndul ei, se montează cu ajutorul unui dop, la un vas conic sau cilindric de filtrat la vid, pus în legătură cu trompa de apă (fig. 5, 7).

Fundul creuzetului filtrant trebuie să treacă cu circa 0,5 cm mai jos de marginea inelului de cauciuc, pentru ca soluția filtrată să nu se urce între pereții creuzetului și inelul de cauciuc, iar la ridicarea creuzetului să nu fie absorbită iarăși de fundul poros al creuzetului.

În timpul filtrării, robinetul de apă de la trompă se deschide puțin, așa ca depresiunea să fie cît mai mică față de presiunea atmosferică. În modul acesta soluția picură cu încetul și se evită înfundarea porilor creu-

zetului, mai ales cînd precipitatele sînt fine. Precipitatele gelatinoase nu se pot filtra pe asemenea creuzete.

În creuzetul filtrant, precipitatul trebuie să se mențină în tot timpul filtrării și spălării în stare umedă și numai după terminarea spălării se aspiră bine la trompă.

Dacă soluția filtrată trebuie să fie prelucrată mai departe, aceasta mai ales în cazul separărilor, este bine ca vasul în care se prinde soluția filtrată să fie perfect curat. Între vasul în care se face filtrarea și trompa de apă să fie intercalat un vas gol de siguranță, pentru a evita intrarea apei de la rețea, în cazul cînd presiunea apei ar varia în timpul filtrării.

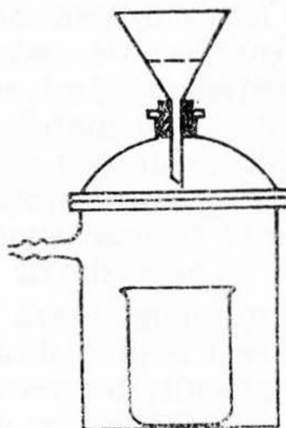


Fig. 40. — Flacon model Witt, pentru filtrare la trompă.

Pentru cazul cînd soluția filtrată trebuie să fie prelucrată mai departe, este bine ca filtrarea să se facă folosind un flacon Witt (fig. 40). Înainte de filtrare, se introduce în flaconul Witt un pahar curat de mărime potrivită, în care se adună soluția ce trece prin filtru.

După ce se scoate creuzetul din inelul de cauciuc, se șterge la exterior cu o cîrpă fără scame, apoi se procedează la uscarea sau calcinarea precipitatului.

Înainte de filtrare, creuzetele filtrante trebuie pregătite în aceleași condiții în care urmează să fie tratat precipitatul. Dacă precipitatul se va spăla cu alcool și eter și se va usca în vid sau dacă se va spăla cu apă și se va usca în etuvă la 110°, atunci și creuzetul gol, înainte de filtrare, trebuie să fie pregătit în același mod. Dacă precipitatul va fi calcinat la o anumită temperatură în cuptorul electric, tot așa va fi calcinat și creuzetul gol. Imediat înainte de filtrare creuzetul gol va fi cîntărit. Prin urmare, creuzetele filtrante îndeplinesc în același timp funcția de pîlnie, filtru și creuzet. Avantajul creuzetelor filtrante se constată la executarea dozărilor în serie. Precipitatele de același fel se pot filtra unele peste altele. Cînd precipitatul adunat este în cantitate prea mare, se îndepărtează cea mai mare parte, se cîntărește creuzetul fără a se mai spăla și se procedează la filtrarea probei următoare. De asemenea, cînd creuzetul urmează a se curăți, se îndepărtează mai întîi tot ce se poate desprinde mecanic, apoi se spală precipitatul rămas cu un dizolvant corespunzător (în general se fierbe cu acid clorhidric sau acid azotic), după care se aspiră prin creuzet la trompă același dizolvant și, în sfîrșit, se spală cu multă apă distilată.

Și filtrarea precipitatelor gelatinoase pe hîrtie de filtru se poate grăbi prin aspirare la trompă, dacă în prealabil se așază în pîlnie, sub conul de hîrtie de filtru, un con mic de platină găurit sau un con de hîrtie pergament.

Pentru efectuarea unei analize corecte nu se întrebuințează membrane filtrante. Acestea sînt folosite mai ales în chimia coloizilor.

II.11. Spălarea precipitatelor

Precipitatele filtrate rețin soluția în care s-a făcut precipitarea, deoarece particulele precipitatului sînt umezite întotdeauna de lichid. Cantitatea de lichid reținută prin adeziune depinde de suprafața totală a particulelor care constituie precipitatul și este cu atît mai mare cu cît precipitatul are granulele mai mici. Dizolvantul (lichid) este reținut și de capilarele formate în masa precipitatului, atunci cînd acesta este adunat pe filtru. Odată cu aceasta, precipitatele adsorb și substanțele solubile ce se găsesc în soluțiile în care s-a făcut precipitarea. Adsorbția substanțelor străine este de multe ori mai importantă decît reținerea dizolvantului prin adeziune. Adsorbția este exercitată în același timp și de materialul din care este confecționat filtrul, mai ales de hîrtia de filtru, care reține atît dizolvantul, cît și substanțele străine din soluție. Adsorbția exercitată de hîrtia de filtru este mai mare în cazul soluțiilor alcaline decît în cazul soluțiilor acide sau care conțin săruri neutre. De multe ori se obțin erori în plus, datorită tocmai fenomenului de adsorbție. De aceea, imediat după filtrare, se procedează la spălarea precipitatelor.

Prin spălare se îndepărtează lichidul în care s-a făcut precipitarea și care a rămas aderent la precipitat sau în porii filtrului. Acest lichid trebuie îndepărtat și înlocuit, deoarece este o soluție de reactiv întrebuințată la precipitare, conținînd adesea și o altă substanță care tocmai trebuie să fie separată. Pentru spălare se întrebuințează de obicei un lichid care să antreneze cu el soluția în care s-a format precipitatul. Lichidul de spălare nu trebuie însă să exercite o acțiune solubilizantă asupra precipitatului și nici vreo acțiune chimică care ar modifica compoziția lui. Prin solubilizare rezultă pierderi, iar prin modificare chimică se ajunge la rezultate neconcludente.

Deoarece în majoritatea cazurilor, precipitările cantitative se fac în soluții apoase, ca lichid de spălare se întrebuințează apa distilată ca atare sau la care s-a adăugat în prealabil o anumită substanță. Felul substanței adăugate depinde de natura precipitatului ce urmează să fie spălat și de soluția aderentă care trebuie înlocuită. Se știe că solubilitatea unui electrolit scade în prezența altui electrolit cu ion comun. De aceea, de exemplu, precipitatele de $BaSO_4$ sau $PbSO_4$ se spală cu apă care conține puțin acid sulfuric. Complecșii cu piridină de forma $[MPy_x](SCN)_2$, întrebuințați pentru dozarea cantitativă a Cu, Ni, Co etc., după metodele G. Spacu și I. Dick, se spală mai întîi cu soluții care conțin Py și NH_4SCN, iar la urmă cu alcool și eter conținînd numai piridină, care este ușor volatilă. În multe metode de dozare, după spălarea cu soluții apoase, se spală cu alcool diluat, iar precipitatele care se usucă la temperatura obișnuită în vid, după soluția apoasă sau apă curată, se spală la urmă cu alcool curat și apoi cu eter curat.

În general, cînd un precipitat se spală cu o soluție, la sfîrșitul operației se înlocuiește soluția cu dizolvant pur, atît cît permite solubilitatea precipitatului spălat.

Cantitatea de lichid de spălare întrebuințată și numărul de spălări ale unui precipitat depind de natura precipitatului.

Ținînd seamă de concentrația inițială a soluției filtrate C_0, de volumul soluției de spălare adăugat V și de volumul ce a aderat la precipitat și la filtru V_r, de fiecare dată, după ce s-a scurs ultima picătură

de pe filtru, după un număr n de spălări, W. Ostwald a obținut relația următoare:

$$C_n = \left(\frac{V_r}{V + V_r}\right)^n \cdot C_0,$$

unde concentrația C_n, reprezintă concentrația de impurități rămase încă pe precipitat și pe filtru după n spălări. Deci cu cît n este mai mare și raportul $\frac{V_r}{V + V_r}$ mai mic, cu atît mai puține impurități vor rămîne aderente de precipitat și de filtru. De aici ar rezulta că trebuie să spălăm de cît mai multe ori și cu cantități de lichid cît mai mari, adică n și V să fie cît mai mari. În realitate, atît volumul soluției întrebuințat cît și numărul spălărilor sînt limitate de solubilitatea precipitatului și de precizia balanței. De exemplu, dacă la spălarea unui precipitat, V_r este egal cu un ml, $C_0 = 1$ g/100 ml, iar $V = 9$ ml, conform relației de mai sus, după 4 spălări se obține:

$$C_4 = \left(\frac{1}{9 + 1}\right)^4 \cdot 0{,}01 = 0{,}000001 \text{ g/ml}.$$

În precipitat a mai rămas acum încă 0,001 mg din substanța dizolvată, cantitate care se află sub limita de sensibilitate a balanței analitice obișnuite.

Concluzia practică este că trebuie *să se facă mai multe spălări, cu cît mai puțin lichid de spălare de fiecare dată.* Nu se adaugă pe filtru o nouă cantitate de soluție de spălare decît după ce cea precedentă a filtrat complet. Excepție în această privință se face pentru cazul cînd precipitatul suferă o transformare datorită oxidării în contact cu aerul (de exemplu CuS etc.).

Cînd cantitatea de lichid care a rămas aderent în precipitat și în porii filtrului este de 10 ori mai mică decît cantitatea de lichid filtrat, atunci pentru un precipitat cristalin sau granulos sînt suficiente 4—5 spălări, iar pentru un precipitat floconos, 5—6 spălări. În general, după a patra spălare se caută în soluția filtrată prinsă într-o eprubetă prezența substanței care trebuie îndepărtată sau înlocuită. Pentru aceasta se alege o reacție dintre cele mai sensibile pentru ionii substanței ce interesează. De exemplu, la spălarea $BaSO_4$, se va face reacția pentru ionul Cl^-, cînd în soluția în care s-a făcut precipitarea au fost HCl și $BaCl_2$. De obicei se caută să se îndepărteze mai ales halogenii, deoarece halogenurile sînt cele mai ușor volatile, atunci cînd urmează ca precipitatele să fie calcinate.

În practică, de cîte ori este posibil, spălarea se face prin decantare înainte de a se aduce precipitatul pe filtru. După ce s-a filtrat toată soluția de deasupra precipitatului, se adaugă în pahar o cantitate mică din soluția de spălare, se agită, se lasă să se depună precipitatul și se decantează pe filtru. Această operație se repetă de 3—4 ori, apoi se aduce și precipitatul pe filtru. Bineînțeles că spălarea prin decantare nu se poate face decît la acele precipitate care sînt practic insolubile și se depun ușor, de exemplu, $BaSO_4$. Spălarea prin decantare se evită și atunci cînd volumul filtratului trebuie menținut cît mai mic posibil. Totdeauna însă spălarea precipitatului se va termina pe filtru.

Substanțele care în condițiile de precipitare pot forma soluții coloidale, prezintă dezavantajul că la spălare cu dizolvant pur sînt peptizate și antrenate în filtrat într-o cantitate mai mare decît o cere solubilitatea lor. De obicei precipitatele solubilizate prin peptizare precipită din nou în soluție filtrată, care a fost mediul de precipitare. Se spune că „precipitatul trece prin filtru". Aceasta se întîmplă mai ales cu hidroxizii și precipitatele rezultate din sărurile acizilor sau bazelor slabe, care prin spălare cu apă suferă o scindare hidrolitică și astfel rezultă peptizarea și trecerea prin filtru.

Pentru a împiedica această trecere, se adaugă în apa de spălare un electrolit floculant, constituind în același timp un protector al gelului. Dar precipitatele coloidale au proprietatea de a adsorbi electroliți, proprietate mai accentuată decît la precipitatele necoloidale, deci, pe de o parte trebuie să se favorizeze stabilitatea gelului prin adaosul unui electrolit la apa de spălare, pe de altă parte această substanță trebuie să fie îndepărtată la sfîrșitul spălării, ceea ce adesea este foarte greu de realizat. Din această cauză, substanțele floculante și protectoare ale gelului care se adaugă în apa de spălare sînt sărurile de amoniu și mai ales NH_4NO_3, apoi acetatul sau și carbonatul de amoniu, care la calcinare se volatilizează. Se va întrebuința mai puțin NH_4Cl, deoarece cu metalele grele ea dă cloruri ușor volatile.

Aceeași peptizare se întîlnește și la spălarea unor sulfuri (CdS, CuS, PbS etc.). Pentru a împiedica acest lucru, pîlnia în care se face filtrarea se va ține acoperită cu o sticlă de ceas, pentru ca în timpul filtrării să existe continuu o atmosferă de H_2S. Apa de spălare va conține un acid mineral și H_2S, iar la urmă se va spăla cu o soluție de acid acetic saturată cu H_2S.

Unele precipitate coloidale, lăsate în repaus un timp după precipitare, trec într-o formă care nu mai revine în soluție coloidală; prin învechire, aceste precipitate devin ireversibile. În aceste cazuri, la sfîrșitul spălării se poate întrebuința dizolvantul curat.

Ca măsură de precauție, la începutul spălării se schimbă paharul în care se prinde filtratul, pentru a nu se pierde timp cu filtrarea din nou a întregii soluții, atunci cînd are loc o „trecere a precipitatului prin filtru". Refiltrarea, cînd este cazul, se face pe același filtru pe care a fost adus tot precipitatul.

În general, în timpul spălării precipitatelor, trebuie avută aceeași grijă pentru spălarea filtrului deasupra precipitatului. Filtrul se spală în același timp cu precipitatul dacă se toarnă apa de spălare începînd totdeauna de la marginea de sus a filtrului, mai ales pe partea cu trei foi. Cu stropitorul, șuvița de apă se suflă tangențial, începînd de la marginea de sus către mijlocul filtrului.

Spălarea precipitatelor se face imediat după filtrare. Precipitatul filtrat și lăsat să se usuce nu se mai poate spăla. Niciodată nu se consideră spălarea terminată mai înainte de a face o reacție de probă, în eprubetă, pentru substanța care trebuie îndepărtată prin spălare.

Cînd în filtrat urmează să se facă dozarea unei alte substanțe, volumul soluției, devenit mare prin spălarea precipitatului, trebuie întîi concentrat prin evaporare.

Cantități mici de precipitat (în volum mic de soluție) care se filtrează foarte greu se pot separa din soluție prin centrifugare, sau se aplică alte metode de dozare microanalitice. În aceste cazuri, spălarea se face

tot prin centrifugare. Precipitatul se prinde la fundul vasului de centrifugare așa de puternic, încît lichidul de deasupra se poate decanta și înlocui cu apă de spălare, se agită și se centrifughează din nou, repetîndu-se operația de cîte ori este necesar.

La dozările volumetrice indirecte care folosesc o reacție de precipitare și la care concentrația soluției nu trebuie să se schimbe, filtrarea se face pe filtru uscat și precipitatul nu se spală. Se ia o parte anumită din filtrat și se face titrarea cerută. Prima cantitate de filtrat, din cauza adsorbției hîrtiei de filtru, are o concentrație mai mică, de aceea se îndepărtează.

II.12. Dizolvarea precipitatelor și reprecipitarea lor

Există precipitate cu caracter coloidal, care adsorb și rețin foarte puternic electroliții adăugați în cursul analizei. Aceste precipitate, de exemplu, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ etc., obținute la dezagregarea minereurilor cu săruri alcaline, se spală de obicei cu foarte mare greutate. De aceea se recomandă ca spălarea acestor precipitate să nu se facă direct, ci după 2–3 dizolvări și reprecipitări succesive. Reprecipitările se fac în soluții cît mai diluate (400–500 ml). Pentru aceasta, paharul golit după prima filtrare și care conține urme de hidroxid pe pereții lui, se așază sub pîlnia pe care s-a făcut filtrarea. Se sparge filtrul cu o vergea de sticlă subțiată la un capăt și se spală mecanic precipitatul cu apă fierbinte, cu ajutorul stropitorului. Precipitatul trece prin gaura făcută în vîrful conului hîrtiei de filtru. Pentru aceasta se recomandă să nu se folosească pîlnii care au o gîtuitură situată imediat sub vîrful conului. Cînd nu se mai poate observa nici o urmă de precipitat pe filtru, atunci se spală filtrul cu acid clorhidric diluat fierbinte și la urmă se spală iar cu apă. După ce s-a dizolvat cu acid și precipitatul din pahar, se diluează convenabil și se face reprecipitarea cerută. Această operație se repetă încă o dată. Uneori filtrul găurit se calcinează, cenușa se dizolvă în acid și se adaugă la soluția din pahar, înainte de reprecipitare.

Dizolvarea precipitatelor se face atunci cînd ele sînt proaspăt filtrate în stare umedă. Nu se lasă să se usuce, nici să se învechească. Pentru precipitatele care se dizolvă ușor, dizolvarea lor se poate face direct pe filtru, cu un dizolvant corespunzător, spălîndu-se apoi bine cu apă. Cantități mici de precipitat reprecipitat se pot filtra pe același filtru, care nu a fost găurit.

II.13. Uscarea și calcinarea precipitatelor

Precipitatele filtrate și spălate sînt uscate și cîntărite ca atare sau mai întîi sînt transformate prin calcinare într-o formă mai stabilă, cu compoziție determinată, care poate fi cîntărită.

Uscarea precipitatelor în vederea cîntăririi lor se poate face la temperatura obișnuită sau la temperaturi între 100 și 200°.

II.13.1. Uscarea precipitatelor

a. *Uscarea în vid.* Precipitatele cristaline și unele precipitate amorfe spălate la urmă cu alcool — pentru îndepărtarea apei — și cu eter — pentru îndepărtarea alcoolului — se pot usca în vid la temperatura obișnuită. Vidul se poate realiza într-un exsicator cu ajutorul trompei de apă. Timpul de uscare este de 10—20 min, după natura și cantitatea precipitatului.

Această metodă de uscare în vid, la temperatura camerei, a fost aplicată mai ales la metodele de dozare a elementelor sub formă de ammine complexe cu piridină, etilendiamină etc. și apoi extinsă la uscarea celor mai multe precipitate obținute prin metodele clasice de dozare : $BaSO_4$, AgCl, $PbSO_4$, Se, Te etc.

Toate aceste precipitate se filtrează pe creuzete filtrante, care, înainte de filtrare, sînt spălate cu apă, alcool, eter, uscate în vid și cîntărite. În exsicatorul de vid se introduce puțină $CaCl_2$ anhidră.

b. *Uscarea precipitatelor la 100—150°C.* Numeroase săruri complexe ale metalelor grele (de exemplu, Ni-dimetilglioxima), precum și precipitatele obținute prin formele clasice de dozare (de exemplu, AgCl, $PbSO_4$, BiOCl etc.), se pot aduce la greutate constantă prin uscare la temperatura dată, între 100—150°. Precipitatele sînt filtrate pe creuzete filtrante, spălate la urmă fie numai cu apă, fie și cu alcool sau și cu eter. Uscarea se face la temperatura constantă prescrisă (100°, 105°, 110°, 120°, 132° etc.) în *etuve electrice* cu temperatură reglabilă. Timpul de uscare depinde de natura chimică și de cantitatea precipitatului și poate dura 1—2 ore.

Creuzetul gol în care se va face filtrarea, trebuie ca înainte de a fi cîntărit, să fie uscat la aceeași temperatură. Un creuzet filtrant de porțelan sau de sticlă, ajunge la greutate constantă după 20—30 min de încălzire la 110°. Creuzetele cu precipitat, după încălzire de 1—1,5 ore la temperatura prescrisă, se introduc într-un exsicator cu $CaCl_2$ anhidră, pentru a se răci la temperatura camerei (15—20 min). Se cîntăresc și se încălzesc din nou 30 min la aceeași temperatură, după care urmează răcirea și cîntărirea, pentru a se controla dacă greutatea este constantă. În etuvă creuzetele se așază pe o sticlă de ceas sau într-un cristalizor.

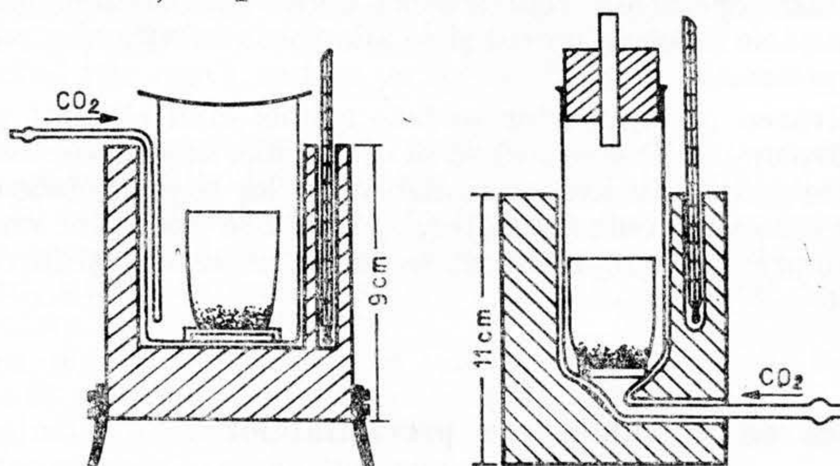


Fig.41. — Blocuri de aluminiu.

Pentru uscarea precipitatelor, la o temperatură mai mare de 200°, însă sub 500°, se poate întrebuința cu rezultate bune *blocul de aluminiu* (fig. 41). Blocul de aluminiu se poate întrebuința și pentru cazul cînd este necesară o uscare a precipitatului într-un curent de gaz (CO_2, N_2 etc.), de exemplu Sb_2S_3.

II.13.2. Calcinarea precipitatelor

Precipitatele filtrate pe hîrtie de filtru pot fi aduse la greutate constantă la o temperatură mai înaltă, după ce s-a ars filtrul și s-a transformat în cenușă. Hidroxizii și sulfurile metalelor grele, acidul silicic, acidul metastanic, unii fosfați de amoniu și metale sau unele combinații organice complexe cu metale grele se aduc la greutate constantă numai prin calcinare.

Precipitatele filtrate pe hîrtie de filtru, care nu se reduc la metale sub acțiunea gazelor de ardere și a cărbunelui hîrtiei, se pot „*arde umed*", adică fără uscarea prealabilă a precipitatului și a filtrului.

Pentru aceasta, cu ajutorul unei pensete curate, se desprind marginile filtrului și se împing către mijlocul pîlniei din mai multe părți, în așa fel ca să se acopere precipitatul. Se ridică filtrul cu totul de pe pîlnie cu aceeași pensetă și se introduce într-un creuzet obișnuit de porțelan, calcinat și cîntărit în prealabil. Filtrul cu precipitat se așază în creuzet cu vîrful conului în sus. Procedînd astfel, în timpul uscării, arderii și transformării filtrului în cenușă, precipitatul vine numai foarte puțin în contact cu pereții creuzetului. Aceasta este necesar, deoarece precipitatul umed se lipește de pereții creuzetului, iar la ardere se combină cu glazura creuzetului din care nu mai poate fi îndepărtat. Dacă prin spălare neatentă, precipitatul s-a urcat pe pereții de sticlă ai pîlniei, atunci acele urme de precipitat se adună cu ajutorul unei bucățele de hîrtie de filtru cantitativă umezită cu apă și se introduce în același creuzet în care s-a pus filtrul cu precipitat.

Creuzetul care conține filtrul cu precipitat se sprijină pe un triunghi îmbrăcat cu porțelan, iar cu totul se așază pe un inel fixat la un stativ, la o înălțime de circa 10 cm deasupra flăcării unui bec. Astfel, filtrul cu precipitat se va usca cu încetul și la o temperatură nu prea mare. Pentru ca flacăra să nu fie abătută de curenții de aer, se înconjură cu un cămin metalic fixat la bec cu un șurub (fig. 15d). Pe măsură ce uscarea progresează, se mărește din ce în ce flacăra becului și se coboară treptat inelul de-a lungul stativului, pînă ce filtrul începe să se carbonizeze. Carbonizarea filtrului trebuie să se facă încet și la o temperatură cît mai joasă posibil. Cînd nu se mai dezvoltă nici un fel de vapori sau fum, se ridică temperatura treptat pînă la cea a calcinării. Pentru a se arde mai cu ușurință cărbunele din filtru, se așază creuzetul înclinat pe triunghi, astfel încît să se formeze un curent de aer, care să poată circula în interiorul creuzetului. Din timp în timp, creuzetul se rotește pe triunghi. La început, flacăra becului, menținută încă destul de mică, atinge cu vîrful oxidant fundul creuzetului. Pe urmă se mărește flacăra oxidantă complet, învăluind și pereții creuzetului. După ce a ars tot cărbunele și filtrul s-a transformat în cenușă, se acoperă creuzetul cu capacul ușor încălzit în prealabil, pentru a se evita spargerea lui și se continuă calcinarea.

Cînd calcinarea s-a terminat, se îndepărtează flacăra, se lasă creuzetul acoperit să se răcească puțin pe triunghi și apoi se introduce, tot acoperit, într-un exsicator, unde se răcește pînă la temperatura camerei de balanță. *Nu trebuie să se introducă în nici un caz, creuzetul înroșit, direct în exsicator.*

Temperatura și durata calcinării depind de natura precipitatelor, fiind foarte diferite de la un precipitat la altul; de aceea trebuie să se respecte întocmai indicațiile prescrise de metoda de dozare. De exemplu, $BaSO_4$ și Fe_2O_3 pot fi calcinate cu un bec Bunsen sau Teclu. Al_2O_3,

SiO_2 și CaO ating greutatea constantă numai cu ajutorul unui suflător; dacă se acoperă creuzetul și o parte din flacără cu un manșon făcut din cărămidă refractară (fig. 17). În loc de suflător se poate întrebuința un cuptor electric, mai ales atunci cînd gazele reducătoare ale flăcării ar putea să modifice compoziția chimică a precipitatului calcinat.

Unele precipitate calcinate, ca Al_2O_3 sau CaO, în timpul cîntăririi absorb cantități apreciabile de apă sau de CO_2. De aceea astfel de precipitate trebuie să fie calcinate la temperaturi înalte și timp îndelungat, pentru ca să se transforme în forme mai stabile. De exemplu, Al_2O_3 se calcinează la o temperatură mai mare de 1100° cînd trece în corindon, stabil, indiferent față de acțiunea umidității; CaO se va calcina în cuptor electric la o temperatură mai mare de 950°. Răcirea unor astfel de precipitate se face cu creuzetul acoperit sau, și mai bine, creuzetul cu precipitat se introduce într-o fiolă de cîntărire de mărime potrivită și cu dop șlefuit. După 20—30 min de păstrare în exsicator lîngă balanță, se poate cîntări. În acest caz, creuzetul gol, înainte de a introduce precipitatul în el, se cîntărește tot în fiola de cîntărire cu dop șlefuit.

Calcinarea se repetă pînă se constată că greutatea variază cu mai puțin de 0,4 mg de la o cîntărire la alta; numai atunci se consideră greutatea constantă.

Precipitatele care în timpul calcinării pot suferi o oxidare, de exemplu, Cu_2S, ZnS, Cr_2O_3 etc., se calcinează într-un creuzet Roose de porțelan poros, în curent de gaz inert, H_2S, hidrogen (fig. 42). Calcinarea creuzetelor Roose se face numai cu ajutorul unui bec Teclu sau Bunsen.

În general este bine să se cunoască temperatura mijloacelor de încălzire și acțiunea flăcării. Uneori, creuzetele de porțelan care se încălzesc (calcinează) în cuptor electric se îngălbenesc pe dinafară, probabil din cauza oxidării ferosilicaților ce se găsesc în glazura porțelanului. Acest fenomen nu se observă la creuzetele calcinate în flacără, deoarece flacăra acționează reducător.

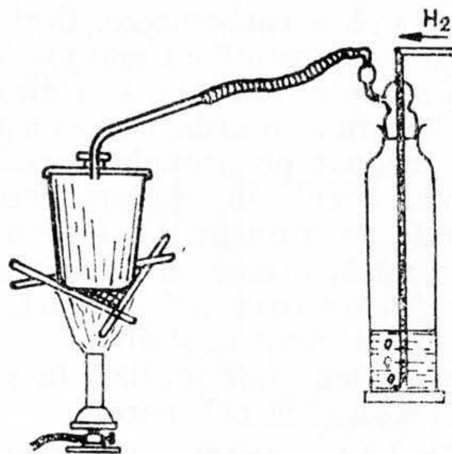


Fig.42. — Calcinarea în creuzet Roose.

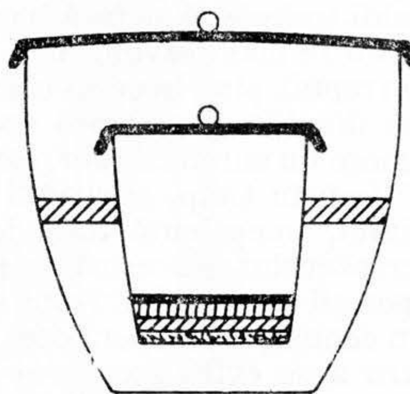


Fig.43. — Calcinarea unui creuzet filtrant.

Precipitatele care suferă o reducere în timpul arderii filtrului, se filtrează, de cîte ori este posibil, pe creuzete filtrante. Creuzetele filtrante nu se calcinează direct pe flacără, ci după ce au fost așezate într-o „capsulă de ardere" din porțelan smălțuit, sau se fixează cu ajutorul unui inel din placă de azbest, într-un creuzet de porțelan mai mare (fig. 43). Astfel, încălzind treptat, se poate calcina la urmă chiar și cu suflătorul.

În creuzetele filtrante de porțelan se pot calcina, de exemplu, uni fosfați de amoniu și metale grele, fosfatul sau arseniatul de amoniu și magneziu, care se transformă în pirosărurile respective; în aceleași condiții, se pot calcina $BaSO_4$, $PbSO_4$ etc.

Cînd nu se poate întrebuința un creuzet filtrant, calcinarea precipitatelor care se reduc ușor se face după uscare în etuvă și arderea filtrului separat, după ce a fost desprinsă în prealabil cea mai mare parte din precipitat. De exemplu, așa se procedează cu $AgCl$, $PbSO_4$, SnO_2 și chiar cu $Fe(OH)_3$.

Pentru uscare, pîlnia cu filtru ce conține precipitatul se acoperă cu o hîrtie de filtru calitativă umezită, pe care se scrie numărul probei. Hîrtia care depășește marginile pîlniei se presează către pereții din afară și se rupe de jur împrejur. Scamele hîrtiei de filtru umede astfel ruptă se lipesc bine de sticlă și rămîn așa și după uscare, evitîndu-se astfel căderea corpurilor străine în precipitat. Pentru uscare, pîlnia se introduce în etuvă, unde temperatura nu trebuie să fie mai mare de 70 — 80°. Cînd temperatura este mai mare, în timpul uscării precipitatul se adună într-un con dur care îngreunează prelucrarea lui. De exemplu, aducerea precipitatului la greutatea constantă (la hidroxizi) sau oxidarea sulfurilor prezintă dificultăți, deoarece sulful, care se găsește amestecat cu precipitatul de sulfură, devine plastic chiar sub 100° și cimentează sulfura metalică etc.

După uscare, se răstoarnă pîlnia pe o hîrtie lucioasă, de culoare neagră sau albastră închis pentru precipitatele albe și de culoare albă sau galbenă pentru precipitatele colorate. Se ridică pîlnia, filtrul rămînînd pe hîrtia lucioasă cu vîrful conului în sus. Se desprinde precipitatul prin ușoară presare asupra filtrului. Precipitatul căzut pe hîrtia lucioasă se acoperă cu pîlnia sau cu o sticlă de ceas. Hîrtia de filtru, cu urmele de precipitat rămase pe ea, se desface în semicerc și se rulează cu urmele de precipitat la mijlocul ei (fig. 44). Se înfășoară cu un fir de platină, se



Fig. 44. — Rularea filtrului cu urmele de precipitat în interior.

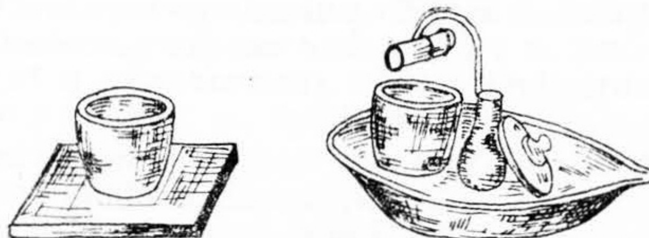


Fig. 45. — Arderea filtrului deasupra creuzetului.

arde filtrul deasupra creuzetului cîntărit (fig. 45), în care, la urmă, se scutură cenușa. În loc de fir de platină se poate prinde filtrul cutat, de partea care nu are urme de precipitat, cu ajutorul unui clește

de creuzet sau al unei pensete de nichel. Se aprinde cu o flacără mică și se ține să ardă deasupra creuzetului. Dacă bucăți de filtru nearse complet cad în creuzet, acesta se încălzește pînă ce filtrul se transformă complet în cenușă. Bucata mică de hîrtie de filtru nearsă între vîrfurile cleștelui sau ale pensetei se poate îndepărta fără a cauza vreo eroare. Metalul rezultat prin reducerea cu cărbunele hîrtiei, de exemplu, Ag, Pb, Sn, se dizolvă cu cîteva picături de acid azotic concentrat (1 : 1). În cazul AgCl se adaugă cîteva picături de HCl concentrat sau, în cazul $PbSO_4$, cîteva picături de H_2SO_4, pentru a se reface precipitatul, care se va cîntări. Evaporarea excesului de acid se face cu o flacără mică sau mai bine cu ajutorul unui bec prevăzut cu un dispozitiv de flăcări în inel sau rozetă cu multe flăcări mici (fig. 15 a, c). După ce conținutul creuzetului s-a uscat, se lasă să se răcească. Se pune acum creuzetul pe o altă hîrtie lucioasă de aceeași culoare și se aduce în creuzet tot precipitatul de pe hîrtia pe care a fost pus la început, măturînd ușor cu ajutorul unei pensule mici sau al unei pene. Suprafața lucioasă a hîrtiei nu trebuie să aibă zgîrieturi și nici marginile cu scame.

Precipitatul, odată adus în creuzet, se calcinează la temperatura indicată de metoda de dozare. De exemplu, AgCl se încălzește ușor pînă ce un punct din masa precipitatului începe să se topească.

III. Volumetrie

III.1. Noțiuni teoretice și practice

În opoziție cu analiza gravimetrică, la analiza volumetrică (titrimetrică) cantitatea necunoscută a unei substanțe dizolvate nu se află printr-un produs de reacție practic insolubil, care se separă și după anumite operații se cîntărește, ci se determină prin măsurarea unui volum dintr-o soluție de reactiv. Soluția de reactiv trebuie să aibă o concentrație cunoscută, deoarece din aceasta și din volumul de reactiv folosit se determină prin calcul cantitatea substanței de analizat.

În analiza gravimetrică reactivii se adaugă în cantitate puțin mai mare decît cantitatea necesară dedusă din stoechiometria reacției folosite.

În analiza volumetrică sînt utilizabile numai acele reacții chimice care decurg foarte rapid și practic complet fără reacții secundare însoțitoare. În metodele volumetrice se folosesc soluții de reactivi de concentrație cunoscută, strict determinată, numite *soluții titrate*.

Soluția titrată se adaugă treptat la soluția în care se găsește substanța de analizat, pînă cînd cantitatea de reactiv adăugată este echivalentă cu cantitatea elementului de dozat. Pînă la acest moment, numit *punctul de echivalență*, reacția respectivă se desfășoară cantitativ.

Momentul de echivalență se stabilește atît pe cale chimică, vizual, cu ajutorul unor substanțe numite *indicatori* (volumetrie chimică), cît și prin măsurarea unei proprietăți fizico-chimice a sistemului de titrare (volumetrie fizico-chimică).

Soluțiile de reactivi titrate, folosite în volumetrie, pot avea diferite concentrații, care se exprimă prin *normalitate* sau prin *molaritate*.

O *soluție normală* conține într-un litru de soluție un echivalent-gram de substanță dizolvată și se notează cu 1 *n*. O *soluție molară* conține un mol (moleculă-gram) de substanță dizolvată într-un litru de soluție și se notează 1 *m*.

Soluțiile titrate pot conține într-un litru de soluție multipli sau submultipli de echivalenți-gram sau moli, adică 2 n, 3 n, 4 n etc. sau 0,1 n (decinormal), 0,01 n (centinormali), 0,001 n (milinormal), respectiv 2 m, 3 m, 4 m...și 0,1 m, 0,01 m, 0,001 m...

Titrul unei soluții se exprimă prin cantitatea în grame de substanță dizolvată într-un mililitru de soluție.

Pentru realizarea soluțiilor titrate și aplicarea metodelor de dozare volumetrică, se utilizează o serie de vase din sticlă cu rezistivitate chimică și termică cît mai mare (baloane cotate, biurete, pipete etc.) gradate și perfect curate. Pentru spălarea și uscarea vaselor de sticlă, procedeele respective sînt descrise la p. 30. De observat este că dopurile baloanelor cotate trebuie să fie tot din sticlă și bine rodate pentru a în-

chide etanș. Tot așa și robinetele biuretelor care, în plus, se ung cu un strat subțire de vaselină sau cu *unsoare de robinete* specială.

O astfel de unsoare se poate obține prin topirea, de exemplu, a 50 g vaselină, în care se introduce 10—15 g de cauciuc nevulcanizat și se încălzește, agitînd cu o baghetă, pînă la dizolvarea completă a cauciucului. În lipsă de cauciuc nevulcanizat se poate prepara o unsoare prin topirea împreună de vaselină și parafină, amestecate în părți egale. Aceste unsori se pot folosi și la ungerea capacelor de exsicator sau vase Witt etc. Pentru vase cu soluții oxido-reducătoare se folosesc alți unguenți, care se vor indica la locul potrivit.

III.1.1. Măsurarea volumelor

În volumetrie, unitatea de măsură a volumelor de soluții este *litrul*, adică volumul ocupat de 1000 g apă distilată, la temperatura densității sale maxime, la 4°C (3,98°C), cîntărită în vid, numit și litru real.

A mia parte (1/1 000) dintr-un litru este mililitrul (ml) sau centimetrul cub (cm^3), ținînd seamă că masa unui kilogram este egală cu masa unui decimetru cub de apă la temperatura la care are cea mai mare densitate.

Vasele gradate sînt marcate la temperatura de +20°C, acceptată internațional ca fiind cea mai apropiată de temperatura ambiantă obișnuită.

Pentru pregătirea soluțiilor de anumită normalitate sau molaritate se folosesc *baloane cotate* (marcate) cu fundul plat și gîtul lung, cu capacitate de 1 l (1000 cm^3) sau multiplii și submultiplii lui, cum ar fi :

$$5\,000,\ 2\,000,\ 1\,000,\ 500,\ 250,\ 100,\ 50,\ 25\ cm^3.$$

Pe gîtul balonului, printr-o striațiune în jurul lui, este marcată limita superioară pînă unde trebuie să ajungă nivelul soluției, corespunzător volumului marcat pe balon, scris în cm^3 și temperatura la care s-a marcat acest volum. S-a atins volumul marcat pe balon atunci cînd meniscul lichidului (soluției) este tangent la inelul marcat pe gît, privind așa fel încît acest inel să arate ca o linie dreaptă orizontală. Pentru citirea exactă, balonul trebuie ridicat sau lăsat în jos pînă ce raza vizuală este în dreptul inelului de marcaj, spre a se evita astfel eroarea de paralaxă.

Biuretele sînt confecționate din tuburi bine calibrate și gradate, de diferite mărimi (100, 50, 25, 10, 5 cm^3, partea gradată). La un capăt biuretele sînt deschise, la celălalt capăt sînt închise cu un dispozitiv potrivit pentru reglarea curgerii soluției (robinet, tub de cauciuc cu clemă sau cu o mărgea interioară de sticlă, fig. 11 a, b, c), biureta fiind fixată vertical într-un stativ.

Gradațiile sînt marcate pe peretele exterior al tubului biuretei și pot fi din 0,02 — 0,1 — 0,2 cm^3. Între două diviziuni se pot aprecia 0,2 — 0,1 din volumul dintre ele.

Există biurete mai mici, de 5, 3, 2 și 1 cm^3, divizate în 0,02 sau 0,1 cm^3, utilizate în analizele microvolumetrice.

Reguli de lucru cu biuretele. Grija pentru curățenia vaselor gradate trebuie să fie deosebită. Prin curgerea lichidului, pereții biuretei trebuie să fie acoperiți cu o peliculă de lichid ; să nu se formeze picături de lichid separate, ceea ce se întîmplă cînd sticla nu este curată și mai ales este grasă.

Umplerea biuretelor se face cu ajutorul unui pîlnii de mărime potrivită, avînd capătul tijei de curgere îndoit într-o parte, astfel ca să ajungă

foarte aproape de peretele biuretei. După umplere se scoate pîlnia pentru ca picătura de lichid adunată la capătul ei, căzînd mai tîrziu, să nu modifice nivelul meniscului.

Înainte de orice titrare, biureta se umple pînă sus cu soluția de măsurat. Prin rotirea robinetului (sau prin apăsare pe clemă, sau pe tubul de cauciuc în dreptul mărgelei de sticlă), se aduce partea inferioară a meniscului, în cazul soluțiilor incolore, sau partea superioară în cazul lichidelor colorate, ca să fie tangentă la planul orizontal din dreptul diviziunii zero.

Înainte de a aduce la punctul zero, capătul de jos al biuretei, mai sus și mai jos de robinet sau de clemă sau de mărgeaua de sticlă, trebuie să fie complet umplut cu soluție, fără bule de aer. Bulele de aer se pot îndepărta prin deschiderea bruscă a robinetului etc., concomitent cu înclinarea biuretei sau a cauciucului în mod potrivit.

Din cauza forței de adeziune la suprafața pereților interiori, mai ales cînd viteza de curgere a soluției este mare, rămîne pe pereții biuretei o cantitate de lichid, cu atît mai mare cu cît lichidul are o viscozitate mai mare și cu cît diametrul biuretei este mai mic. Pentru a micșora această *eroare de curgere*, se lasă ca lichidul să curgă încet de la început, sau după ce am ajuns aproape de volumul dorit, se așteaptă 1—2 minute să se adune lichidul aderent pe pereți și apoi se lasă să curgă și acesta, pînă la diviziunea fixată.

Viteza de curgere depinde și de orificiul vîrfului biuretei după robinet etc. La finele unei titrări adeseori este necesar să se adauge un exces de o picătură pentru a se produce virajul indicatorului, să apară sau să dispară un precipitat. De aceea, volumul unei picături să nu fie mai mare de 0,02—0,03 ml, pentru macrobiurete (50, 25 cm^3) sau de 0,01—0,015 ml, pentru microbiurete (5, 3, 2, 1 cm^3). Măsurarea picăturilor se determină astfel : se lasă să curgă din biuretă, începînd de la diviziunea zero, 100 picături și se notează poziția meniscului. Volumul măsurat se împarte la 100 și se află astfel volumul mediu al unei picături.

Pentru evitarea *erorii de picurare* (picătură) se cere ca volumul total folosit la titrare să fie cît mai mare (2/3—4/5 din volumul biuretei) și soluția reactivului să fie de concentrație mai mică.

Măsurarea volumelor depinde și de diametrul intern al biuretei, care cu cît va fi mai mic iar înălțimea în biuretă cuprinzînd un mililitru de soluție va fi mai mare, cu atît și *eroarea de citire* va fi mai mică.

De exemplu, înălțimea unui ml este pe biuretă de 15 mm, iar cu ajutorul unei lupe se poate aprecia o înălțime de 0,25 mm, atunci se citește cu ușurință 0,25/15 ml soluție. Făcîndu-se două citiri, înainte și după titrare, eroarea de citire va fi $\pm 2 \cdot 0{,}25/15 = \pm 0{,}033$ ml. Cu cît volumul total măsurat va fi mai mare, cu atît această eroare de citire se va micșora fiind repartizată la volumul total. Astfel la 30 ml, eroarea va fi 0,1%, la 40 ml volum total, eroarea va fi 0,08%, iar pentru 50 ml, eroarea de citire va fi numai de 0,06%.

Pentru a evita *eroarea de paralaxă*, la citirea gradațiilor de pe biuretă, raza vizuală a observatorului trebuie să se găsească la înălțimea meniscului care să fie tangent la planul trasat prin diviziunea respectivă. Se consideră tangența meniscului la diviziune, deoarece suprafața lichidelor în tuburi înguste nu este plană ci concavă. În toate cazurile se evită eroarea de paralaxă prin menținerea ochilor la înălțimea diviziunii care se citește.

Pentru evitarea *erorii de reflexie* ce se produce la suprafața lichidului se poate utiliza un dispozitiv format astfel : pe un carton alb se lipește perfect orizontal o bandă de hîrtie neagră (cu marginea fără scame) ; cartonul prin două tăieturi se trece în jurul biuretei de-a lungul căreia poate aluneca în sus sau în jos. Banda neagră se așază în spatele biuretei, în așa fel ca marginea superioară a fîșiei negre să fie puțin mai jos (aprox. 1 mm) decît meniscul lichidului. În acest fel, din cauza reflectării fîșiei negre, meniscul apare ca o dungă neagră, foarte clară pe fondul alb al cartonului (fig. 46a). Citirea este și mai exactă la biuretele care au pe peretele posterior gradațiilor, o dungă albastră sau roșie pe fond alb opalescent (biurete Schellbach), fig. 46 *b*. Din cauza reflexiilor, dunga apare gîtuită în dreptul meniscului, ușurînd citirea.

Cu *biurete de cîntărire* sau *biurete gravimetrice* se pot măsura volume de soluție deosebit de exact. Acest fel de biurete pot avea forme diferite (fig. 47), sînt prevăzute cu robinet și un cîrlig de agățat la balanță sau, de altă formă, cu fund plat pentru a putea fi puse pe platanul balanței.

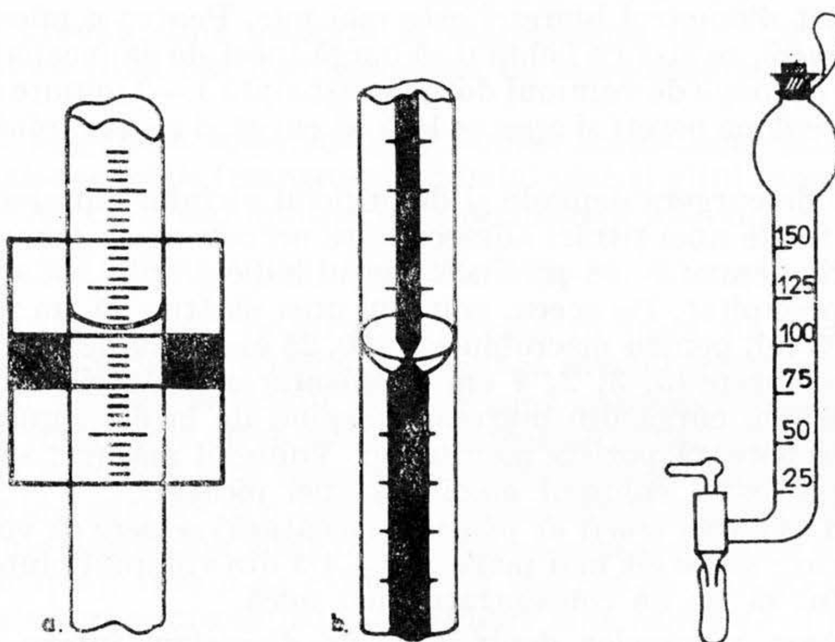


Fig. 46. — Citirea diviziunilor la biuretă. Fig. 47. — Biuretă gravimetrică.

Aceste biurete se umplu cu soluție, se cîntăresc, se lasă să curgă sau se toarnă din lichid cît este necesar și se cîntăresc din nou. Prin diferență se află cantitatea de soluție întrebuințată. Dacă la cîntărire s-a obținut o precizie de 1 mg, aceasta reprezintă o exactitate de 0,001 cm^3 pentru volumul măsurat. Cu acest fel de biurete se evită erorile de citire a meniscului și eroarea datorată temperaturii, dar ele sînt foarte puțin utilizate.

Pipetele servesc pentru măsurarea și transferul unui volum de soluție, măsurat corect, dintr-un vas în altul. Pipetele sînt gradate pentru golire, avînd formă cilindrică cu bulă, cu una sau două gradații, și formă tubulară gradate ca biuretele (fig. 10*a*, *b*, *c*). Capacitatea pipetelor simple cu bulă variază de la 1—100 cm^3 ; pipetele tubulare de 1—25 cm^3 sînt gradate de la 0,1 cm^3 pînă la 0,01 cm^3.

În timpul lucrului, se introduce vîrful pipetei, curată și uscată, în lichid și se aspiră cu gura pînă ce nivelul lichidului trece puțin peste gradația care determină volumul ; se scoate pipeta din gură și se închide ime-

diat, partea superioară a pipetei, cu degetul arătător (umezit sau nu). Se șterge cu o hîrtie de filtru lichidul ce poate să adere pe pereții exteriori ai vîrfului pipetei, se ridică încet degetul, atît ca lichidul să se scurgă, picătură cu picătură, pînă cînd meniscul inferior corespunde exact cu gradația de sus a tubului și se astupă din nou cu degetul. Pentru golire, lichidul se scurge liber din pipeta ținută vertical și cu vîrful lipit de peretele vasului în care se face transvazarea. Cîteva secunde după golire se trage ușor vîrful pipetei de-a lungul peretelui vasului, pentru a îndepărta ultima picătură fără a se sufla în pipetă. După utilizare, pipetele ca și biuretele se spală și se așază în stativul lor, cu vîrful în jos și cu gura acoperită cu o mică eprubetă.

III.1.2. Verificarea capacității vaselor gradate

Vasele folosite în volumetrie sînt suficient de exact gradate de către fabricile producătoare, garantate pentru o toleranță neglijabilă la determinările curente. De exemplu, pentru baloanele cotate eroarea absolută variază între 0,03—0,2 cm^3 la o capacitate de la 50 la 1 000 cm^3; la biurete, eroarea variază între 0,008—0,08 cm^3 pentru volume de 2—100 cm^3; la pipete eroarea este de 0,006—0,05 cm^3 pentru 2—100 cm^3 capacitate.

Controlul capacității vaselor se face umplîndu-le cu apă și cîntărindu-le în aer. Prin calcul se poate determina ce cantitate de apă, în grame, la orice temperatură trebuie cîntărită în aer în balonul de sticlă, pentru ca volumul acestei ape să fie egal exact cu un litru real. La calcul se ține seamă de greutatea specifică a aerului dislocuit de balonul de sticlă cu apă, de volumul și densitatea metalului din care sînt făcute greutățile cu care se face cîntărirea, de densitatea apei la temperatura dată și de coeficientul de dilatare al sticlei.

Dacă este necesar să *se verifice capacitatea baloanelor marcate*, atunci se procedează astfel:

Balonul cotat se spală și se usucă bine. Se lasă să stea lîngă balanță și apa cu care se va face etalonarea, un timp suficient pentru ca să aibă aceeași temperatură. După aceea se cîntărește mai întîi vasul gol și apoi umplut cu apă pînă la marcă, meniscul lichidului fiind tangent la planul liniei de marcare și se cîntărește din nou. Diferența dintre greutatea balonului cu apă și greutatea balonului gol trebuie să fie egală cu greutatea p, calculată după formula

$$p = V_{20}[1 + 2{,}7 \cdot 10^{-5}(t^\circ - 20)]\, d - \frac{V_{20} \cdot 1{,}205}{1\,000}\left(1 - \frac{d}{S}\right) \text{ g}, \qquad (29)$$

în care p este greutatea în grame a volumului de apă de temperatură t°C, corespunzător volumului de V cm^3 al balonului marcat la 20°C; V_{20} volumul balonului marcat la 20°C, adică 1000, 500, 250, ... cm^3; t°C temperatura la care se face cîntărirea; d densitatea apei la t°C; 1,205 g greutatea volumului de aer dislocuit de balon; volumul de aer măsurat la 20°C și 760 mm col.Hg; $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1} dilatarea cubică a sticlei la 20°C; S densitatea metalului din care sînt confecționate greutățile de la balanță. De exemplu, pentru alamă $S = 8{,}0$.

Un exemplu: Să se calculeze pentru controlul unui balon marcat 250 cm^3 la 20°, pentru temperatura de 22° a camerei, cînd $d = 0{,}99780$.

$$p = 250[1 + 2{,}7 \cdot 10^{-5}(22 - 20)]0{,}99780 - \frac{250 \cdot 1{,}205}{1\,000}\left(1 - \frac{0{,}99780}{8{,}0}\right) = 249{,}\ 1998 \text{ g}.$$

Pentru *verificarea capacității unei biurete* se procedează astfel: bireta curată și uscată se umple cu apă pînă la diviziunea zero. Se cîntărește o fiolă cu capac, uscată. Se lasă să curgă apa din biuretă, picătură cu picătură, de la diviziunea zero pînă exact la diviziunea 5 cm³. Se ia cu peretele fiolei ultima picătură din vîrful biuretei, se pune capacul și se cîntărește din nou. Se umple biureta și se repetă de 2—3 ori cîntărirea apei din intervalul 0—5 cm³ și se ia media. Se procedează la fel pentru intervalele 0—10, 0—15, 0—20 etc. Se iau în considerare intervale din ce în ce mai mari și nu fiecare interval de 5 cm³ (0—5, 5—10, 10—15...) deoarece fiecare interval este afectat de erorile de citire, care se însumează cînd se consideră volumul integral al biuretei. Greutățile medii se rotunjesc pînă la sutime de gram.

De exemplu, la 22° și 760 mm col. Hg, apa din biuretă în intervalul 0—5 cm³ cîntărește 4,97 g (media a trei probe). Densitatea apei la 22° este $d = 0,997795$. Prin urmare 5 cm³ apă, teoretic, vor cîntări $5 \cdot d = 4,99$ g. Diferența dintre valoarea teoretică și cea practică este de 0,02 g, deci capacitatea reală a intervalului biuretei 0—5 cm³, va fi 5 — 0,02 = 4,98 cm³.

În felul acesta se calculează corecțiile pentru fiecare interval (0—5, 0—10 etc.) și se reprezintă grafic (fig. 48) într-un sistem de coordonate, notînd pe abscisă volumul biuretei în cm³, iar pe ordonată abaterile în sutimi de cm³.

Pentru măsurătorile exacte, pe baza curbei se pot efectua corecturile corespunzătoare fiecărei gradațiuni de pe biuretă. Pentru o biuretă de 50 cm³, abaterea nu trebuie să fie mai mare decît 0,04—0,05 cm³. Dacă abaterile sînt mai mari, e mai bine ca acea biuretă să fie scoasă din uz.

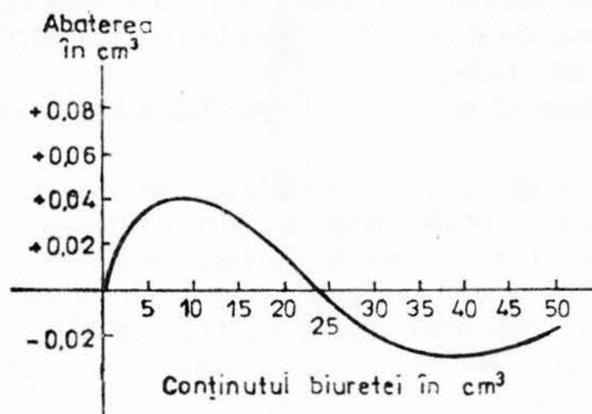


Fig. 48. — Curba corecțiilor pentru biuretă.

Pentru *verificarea capacității pipetelor* se procedează în mod asemănător ca la biurete. Se umple pipeta cu apă și se golește într-o fiolă uscată, cu dop șlefuit, respectînd regulile măsurării cu pipeta. Diferența dintre greutatea fiolei cu apă și fiola goală reprezintă greutatea apei din volumul pipetei considerate. Determinarea se repetă de 3—4 ori și se ia media, constatîndu-se eventualele abateri de la volumul înscris pe pipetă.

Cilindrii gradați avînd diametrul prea mare, nu se pot face măsurători exacte ale lichidelor. Cilindrii gradați se folosesc la amestecarea sau diluarea unui volum cunoscut dintr-un lichid cu un volum oarecare din alt lichid sau la măsurarea unui volum cînd se fac soluții de spălare a precipitatelor etc.

III.1.3. Prepararea soluțiilor titrate și stabilirea titrului

Pentru prepararea unei soluții ne trebuie un dizolvant și substanța respectivă. În volumetrie se utilizează ca dizolvant, în marea majoritate a cazurilor, apa distilată cît mai pură, fiind necesar de multe ori să fie lipsită și de gazele dizolvate, mai ales fără bioxid de carbon.

Apa și solvenții asemănători apei au acțiune ionizantă asupra moleculelor substanței dizolvate, cu atît mai mult cu cît constanta dielectrică a solventului este mai mare, precum și din cauza interacțiunilor dintre moleculele sau ionii substanței dizolvate și moleculele sau ionii dizolvantului. Din aceste motive totdeauna trebuie să se țină seamă de proprietățile dizolvantului.

Pentru anumite scopuri se utilizează ca dizolvant amestec de apă cu alcool, cu acetonă sau cu dioxan. Datorită prezenței apei, în principiu, electroliţii dizolvați se comportă ca și în apă curată, dar gradul de disociere se micșorează, depinzînd de constanta dielectrică a amestecului. Acești dizolvanți micști apoși sînt utilizați uneori la neutralizarea acizilor sau bazelor slabe, la unele dozări titrimetrice prin precipitare sau prin formare de complecși etc.

Azi se folosesc din ce în ce mai mult și alți dizolvanți anhidri : amoniac lichid, bioxid de sulf lichid, acizi anhidri ca acidul sulfuric sau acidul acetic ; alcoolii metilic și etilic etc., constituind un capitol aparte, *volumetrie în medii neapoase*.

Concentrațiile soluțiilor folosite în volumetrie trebuie să fie precis determinate, deoarece de aceasta depinde și precizia analizei. Concentrația soluției folosită ca reactiv poate fi exprimată în molaritate sau normalitate.

Echivalentul-gram. Pentru a putea realiza soluții de anumită normalitate, este necesar a cunoaște sau a calcula echivalentul-gram al substanței respective. Pentru calcul se pleacă de la masele atomice sau moleculare corespunzătoare.

Echivalentul-gram reprezintă cantitatea în grame dintr-un element sau dintr-o combinație dată care este echivalentă cu un atom-gram de hidrogen. Raportul dintre atomul-gram și valența respectivă reprezintă tocmai echivalentul-gram al acelui element.

De exemplu :

$$\text{un echivalent-gram de clor} = \frac{35{,}453}{1} = 35{,}453 \text{ g clor,}$$

$$\text{un echivalent-gram de oxigen} = \frac{15{,}9994}{2} = 7{,}9997 \text{ g oxigen,}$$

$$\text{un echivalent-gram de aluminiu} = \frac{26{,}97}{3} = 8{,}99 \text{ g aluminiu,}$$

$$\text{un echivalent-gram de carbon} = \frac{12{,}011}{4} = 3{,}0027 \text{ g carbon.}$$

În cazul reacțiilor de neutralizare sau de precipitare, raportul dintre masa moleculară a unei combinații și valența ionului ce interesează (ionul cu cea mai mare valență) este echivalentul-gram al acelei combinații. De exemplu, echivalentul-gram al $AgNO_3$ este însăși masa moleculară

(169,873 g), deoarece atît cationul cît și anionul sînt monovalenți. Tot așa și pentru HCl, HNO_3, NaOH, KOH, KCl, HCH_3COO, $NaCH_3COO$ etc.

Pentru echivalentul-gram al H_2SO_4 avem $\frac{mol}{2} = \frac{98,065}{2} = 49,032$ g H_2SO_4, deoarece în molecula acidului sulfuric există doi ioni de hidrogen (H^+) și un anion SO_4^{2-}, bivalent. Tot așa pentru Na_2CO_3, $BaSO_4$ ($Ba^{2+} \cdot SO_4^{2-}$), $Mg(NO_3) \cdot 6H_2O$ etc., masa lor moleculară se împarte prin doi.

În general, însă, la săruri, echivalentul-gram este definit de natura reacției în care este angajată sarea și de condițiile în care se petrec reacțiile. De exemplu, $KMnO_4$ este oxidant în soluții acide, neutre sau bazice, dar mersul reacției este deosebit în cele trei medii în care acționează, în consecință și masa echivalentă este diferită în mod corespunzător. Astfel :

În *mediu acid*, reacția de oxidare a $KMnO_4$ decurge după schema :

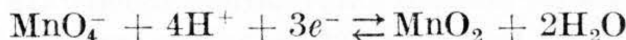


$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \quad \text{la pH} = 0$$

deci gradul de reducere a manganului, $Mn^{7+} \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+}$, variază cu 5 unități (electroni), prin urmare echivalentul de oxidare în mediu acid, pentru $KMnO_4$ este :

$$\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158,037}{5} = 31,607 \text{ g } KMnO_4.$$

În *mediu neutru* (pH ≈ 7) reacția de oxidare are loc după schema :

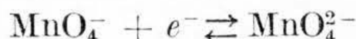


$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O$$

deci $Mn^{7+} \xrightarrow{+3e^-} Mn^{4+}$ și echivalentul de oxidare este dat de raportul

$$\frac{KMnO_4}{3} = \frac{158,037}{3} = 52,679 \text{ g } KMnO_4.$$

În *mediu puternic alcalin*, reacția se petrece astfel :



$$MnO_4^- + e^- \rightleftarrows MnO_4^{2-}$$

deci $Mn^{7+} \xrightarrow{+e^-} Mn^{6+}$ și, aici, echivalentul de oxidare va fi însăși masa moleculară, adică 158,037 g $KMnO_4$.

În condiții deosebite, de ex. în acid fluorhidric, echivalentul de oxidare a $KMnO_4$ este mol/4 = 39,509 g $KMnO_4$.

Dacă ne referim la KIO_3, el poate reacționa ca oxidant, dar și ca reactiv de precipitare. În primul caz, în mediu acid, reacția de oxidare a KI decurge după schema :



$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

deci, în reacție se formează 6 atomi de iod ($3I_2$) și echivalentul de oxidare va fi :

$$\frac{KIO_3}{6} = \frac{214,00}{6} = 35,666 \text{ g } KIO_3,$$

dar cînd este utilizat ca reactiv de precipitare, echivalentul-gram al iodatului de potasiu este însăși masa moleculară, deoarece reacționează astfel :



$$KIO_3 + AgNO_3 = AgIO_3 + KNO_3$$

Aici KIO_3 echivalează un atom de argint (Ag^+), indirect cu 1 atom de hidrogen.

Trebuie ținut seamă că, echivalentul-gram calculat pentru o substanță oarecare este valabil numai pentru reacția considerată.

Pentru a realiza o soluție normală (molară) se cîntărește la balanța analitică un echivalent-gram (mol) sau fracțiuni corespunzătoare din substanța ce interesează care se aduce cantitativ, cu ajutorul unei pîlnii, într-un balon cotat de 1 litru. Se toarnă apă, spălînd pîlnia, pînă la 3/4 din balon, se agită pînă ce substanța se dizolvă complet. Deoarece, cînd se dizolvă, unele substanțe absorb căldură ($AgNO_3$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ etc.), altele degajă căldură (Na_2CO_3 anhidru ș.a.), se lasă în repaus ca soluția să ajungă la temperatura camerei. După aceasta se umple balonul cu apă pînă aproape de marcă, iar aducerea la semn se face picurînd apă cu o pipetă. La sfîrșit, dacă este necesar, se înlătură picăturile de apă ce rămîn aderente (dacă balonul n-a fost perfect curat) cu ajutorul hîrtiei de filtru în interior, pe gîtul balonului deasupra semnului de marcare. Se astupă balonul cu dopul rodat și se agită puternic conținutul lui, răsturnînd de multe ori balonul, pentru a omogeniza soluția.

Prepararea unei soluții de normalitate exactă (1 n ; 0,1 n etc.) se poate executa în acest mod simplu numai dacă substanța ce se dizolvă este perfect pură și stabilă, să corespundă exact formulei chimice date, să nu fie sensibilă la aer, la umiditate, deci să nu fie higroscopică și să nu piardă apa de cristalizare, iar soluția odată preparată să nu se altereze cu timpul. Astfel ar fi $AgNO_3$, KCl, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, KIO_3 ș.a. Aceste substanțe sînt livrate de către fabricile producătoare sub titlul de p.a. („pro analysi", adică pentru scopuri analitice), purtînd fișa de garanție ce indică în procente limitele superioare ale impurităților, care nu împiedică utilizarea substanței respective ca reactiv analitic cantitativ.

Dacă substanța nu poate fi obținută în stare pură sau nu este stabilă în aer (absoarbe apă, reacționează cu CO_2 din aer sau pierde apa de cristalizare), atunci se prepară soluții de concentrație aproximativă, dar cît mai aproape de cea dorită și se verifică concentrația soluției prin stabilirea titrului și factorului de normalitate.

Pentru substanțe pure și stabile, de compoziție precis cunoscută, titrul soluțiilor respective se poate ușor determina prin simplă cîntărire și dizolvarea substanței în balon cotat, așa cum s-a arătat mai sus. Împărțind gramele din substanța cîntărită prin volumul în cm^3 al balonului marcat în care s-a făcut soluția și aflăm *titrul*, notat *T*, adică grame de substanță dizolvată într-un cm^3 de soluție.

Acest fel de substanțe se numesc *substanțe standard*, *etalon* sau *titrimetrice*, deoarece totodată ele servesc pentru stabilirea titrului altor soluții care cuprind substanțe ce nu pot fi cîntărite direct, nefiind de compoziție stabilă sau se află în soluții cu concentrație necunoscută.

Reacția dintre substanța etalon și substanța din soluția ce urmează să fie titrată trebuie să se desfășoare riguros stoechiometric, conform ecuației considerate.

Pentru stabilirea titrului soluției care va servi ca reactiv, se cîntăresc mai multe probe în jur de 0,2 g din substanța etalon, se dizolvă fiecare într-un volum potrivit de apă și se titrează cu soluția al cărei titru urmează să fie determinat.

Din substanța etalon nu se cîntărește pentru o probă mai puțin decît aprox. 0,2 g, corespunzînd unui volum de aprox. 40 cm³ din soluția de titrare, pentru ca suma erorilor de cîntărire și citire la biuretă să rămînă sub limita de 0,1%.

Titrările acestea se vor face în prezența unui *indicator* (III.2.4) care marchează sfîrșitul reacției și se vor efectua mult mai cu grijă decît la orice alte determinări volumetrice. Aceasta este necesar, deoarece erorile care s-ar comite la stabilirea titrului soluțiilor-reactiv vor afecta toate titrările ulterioare, care se vor efectua cu aceste soluții-reactiv. La stabilirea titrului unei soluții se fac cel puțin 3–4 titrări pentru verificarea concordanței și, final, se consideră media lor.

Determinările volumetrice ulterioare cu soluția-reactiv titrată, să se execute, pe cît posibil, în aceleași condiții ca la stabilirea titrului.

Soluțiile mai diluate decît 0,1 n de obicei nu se mai fac prin titrare cu substanțe etalon, cum s-a arătat mai sus, ci prin diluarea unui volum corespunzător și precis măsurat dintr-o soluție de normalitate mai mare cu titrul cunoscut.

Dacă soluția titrată este de normalitate exactă, se notează T_n, $T_{0,1n}$ etc. În a general însă, titrul determinat experimental este puțin mai mare sau puțin mai mic decît titrul de normalitate exactă. Dacă facem raportul dintre titrul experimental și titrul de normalitate exactă, se obține un număr care ne arată de cîte ori soluția noastră este mai concentrată sau mai diluată decît soluția de normalitate exactă. Acest număr se numește *factor de normalitate* sau simplu *factor* și se notează cu F și un indice care arată la care normalitate se referă factorul: F_n, $F_{0,1n}$ etc. De exemplu, avem o soluție de hidroxid de sodiu aproximativ 0,1 n, cu titrul determinat $T = 0,004285$ g NaOH/cm³. O soluție exact 0,1 n de NaOH, ce conține 0,1 echivalent-gram/litru, are titrul $T = 0,0040005$ g NaOH/cm³. Factorul de normalitate a soluției aproximativ decinormală va fi:

$$F_{0,1n\ NaOH} = \frac{T}{T_{0,1n}} = \frac{0,004285}{0,0040005} = 1,0711. \qquad (30)$$

Prin urmare, soluția noastră este de 1,0711 ori mai concentrată decît soluția exact decinormală de NaOH. Pe eticheta vasului în care se află această soluție, se va scrie:

$$T_{NaOH} = 0,004285 \text{ și } F_{0,1n} = 1,0711.$$

Dacă o soluție aproximativ 0,1 n de acid clorhidric are $T = 0,003306$g HCl/cm³, factorul său de normalitate va fi $F_{0,1n\ HCl} = 0,9149$, deci mai diluată decît soluția exact 0,1 n HCl.

Pentru un volum dintr-o soluție aproximativă, cu F cunoscut, se poate deduce prin calcul volumul corespunzător de soluție de normalitate exactă și invers.

De exemplu, 15 cm³ din soluția de NaOH cu $F = 1,0711$ corespund la $15 \times 1,0711 = 16,06$ cm³ de soluție decinormală exactă. Sau 20 cm³

din soluția de HCl cu $F = 0,9149$ corespund la $20 \times 0,9149 = 18,30$ cm³ de soluție decinormală exactă.

Pe de altă parte, de exemplu, se pune întrebarea : cîți mililitri trebuie să luăm din aceste soluții de normalitate aproximativă, pentru a corespunde la 20 cm³ exact decinormal? Prin calcul deducem că din soluția de NaOH vom lua :

$$\frac{20}{1,0711} = 18,67 \text{ cm}^3,$$

iar din soluția de HCl, vom lua :

$$\frac{20}{0,9149} = 21,85 \text{ cm}^3.$$

Prin urmare, din soluția cu factor mai mare decît 0,1 n vom lua mai puțin decît 20 cm³, adică 18,67 cm³, iar din soluția cu factor mai mic vom lua mai mult, adică 21,85 cm³.

Pentru a obține o soluție *de normalitate exactă*, trebuie să folosim totdeauna o soluție aproximativă cu $F > 1$. De exemplu, din soluția de NaOH cu $F = 1,0711$, vom lua un volum de

$$\frac{1\,000}{F} = \frac{1\,000}{1,0711} = 933,62 \text{ cm}^3.$$

Introducem acest volum de soluție într-un balon cotat de un litru, completăm cu apă distilată pînă la marcă, omogenizăm conținutul balonului prin agitare și vom avea o soluție exact 0,1 n de NaOH.

Astăzi, din cauza ritmului rapid, mai ales în industrie, în laboratoarele de uzină și de teren, unde se cer rezultate analitice în cît mai scurt timp posibil, se folosesc așa-numiții *reactivi fixanal*, cu titrul cunoscut, preparați în laboratoare specializate.

Fixanalele sînt tuburi sau fiole de sticlă sau de material plastic, închise la ambele capete, care conțin o cantitate cunoscută de substanță etalon în stare solidă sau sub formă de soluție. Cantitatea de substanță închisă în tuburi corespunde pentru prepararea unui litru de soluție titrată 0,1 sau 0,01 n.

Pentru prepararea unei soluții titrate cu fixanal, fiola se spală în exterior și se deschide deasupra unei pîlnii speciale, introdusă în gîtul unui balon marcat de 1000 cm³ (fig. 49). În conul pîlniei se introduce perforatorul de sticlă *3*, cu vîrful în sus. Se lasă să cadă ușor fiola *4* cu soluția titrată în partea cilindrică lărgită a pîlniei. Astfel, adîncitura *5* a fiolei este spartă de vîrful perforatorului. Se ridică puțin fiola și cu ajutorul baghetei de sticlă *6*, se perforează orificiul lateral. Prin acest orificiu se introduce apoi vîrful îndoit al pisetei și cu jetul de apă se spală cantitativ conținutul fiolei. În continuare, se spală fiola în exterior, apoi și pîlnia, se umple balonul cu apă pînă la semn, se astupă și se omogenizează conținutul, prin agitare. În acest mod se obține foarte repede o soluție titrată.

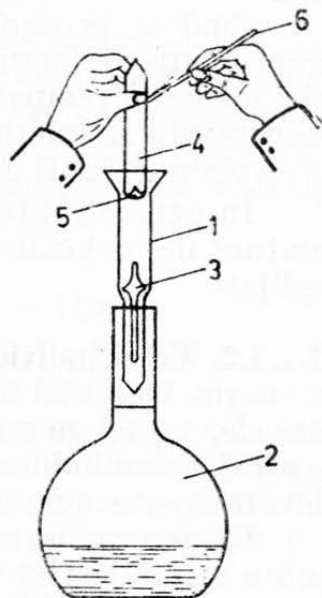


Fig. 49. — Modul de a scoate substanțele din fiolele de „fixanal".

În condițiile producției, adeseori titrul soluției se determină în raport cu substanța de analizat, folosindu-se probe etalon chiar din elementul de analizat. Aceste soluții titrate astfel se numesc *soluții empirice* și au o concentrație arbitrară dar cunoscută exact. Un cm^3 dintr-o astfel de soluție corespunde unei cantități cunoscute din substanța de determinat (de exemplu, 0,01 sau 0,001 g etc.). În practica uzinală este foarte comod să se lucreze cu astfel de soluții, deoarece numărul de cm^3 din soluția empirică consumată la titrare, reprezintă numărul de centigrame sau miligrame din substanța de analizat aflată în volumul de soluție dat.

III.1.4. Cauze de erori la titrare

În volumetrie sînt multe posibilități de erori la măsurarea volumelor, deosebindu-se *erori metodice* sau *erori tehnice*, independente de natura reacției chimice utilizate și unele *erori interne* sau erori specifice legate de valorile constantelor de echilibru ale reacțiilor ce au loc în soluție.

Erorile metodice depind în primul rînd de exactitatea gradării vaselor utilizate în volumetrie. Apoi sînt erorile menționate deja (v.p. 133, 134) — erori de scurgere, de picurare, de citire, de paralaxă, de reflexie, la care se adaugă eroarea adusă de coeficientul de dilatare al sticlei și al soluțiilor sub acțiunea variației temperaturii și erorile individuale la stabilirea punctului final de titrare.

III.1.4.1. Influența temperaturii la măsurarea volumelor. Vasele folosite în volumetrie (baloane cotate, biurete, pipete) sînt gradate de obicei la temperatura de 20°C, dar temperatura din laborator este, în general, diferită de aceasta. Datorită acestei deosebiri, la prepararea soluțiilor în baloanele cotate se produce o *eroare de temperatură*.

Dacă soluția preparată la o temperatură $t°$, urmează să se întrebuințeze la alte temperaturi ,diferite de 20°, se cere a se face corecții de volum pentru ca rezultatele să nu fie afectate de erori apreciabile de temperatură.

Cînd se prepară o soluție normală într-un balon cotat la 20°, iar temperatura de lucru este $t° > 20°$, soluția va fi mai concentrată, deoarece prin scăderea temperaturii la 20°, volumul soluției se micșorează. Dacă temperatura de lucru este $t° < 20°$, soluția va fi mai diluată, deoarece la 20°, volumul va fi mai mare.

În general, diferențele de temperatură de 2—3 grade față de temperatura de etalonare a vasului gradat, aduc corecții foarte mici și pot fi neglijate.

III.1.4.2. Erori individuale. Stabilirea titrului va fi cu atît mai precisă cu cît se vor face mai multe determinări. Deși se constată diferențe mici între ele, totuși se recomandă să se facă 3—4 titrări pe probe diferite, la urmă calculîndu-se media aritmetică a lor. Abaterea de la valoarea adevărată este numită eroare individuală (v.p. 324).

La determinarea titrului este necesar ca la diferitele probe, primele 3 cifre semnificative să fie identice, a patra putînd varia. De exemplu, pentru o soluție 0,1 n de HCl, titrul determinat pe 3 probe se poate prezenta astfel :

0,003463 ; 0,003465 ; 0,003468

media lor aritmetică fiind 0,003465 ; deci

$$T_{HCl} = 0,003465 \text{ iar } F_{0,1n} = 0,9506.$$

În mod obișnuit erorile cresc cu mărirea diluării.

III.1.5. Păstrarea soluțiilor titrate

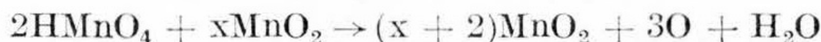
În laboratoarele uzinale, de obicei, se fac soluții titrate în cantități mari, care se folosesc în timp mai îndelungat. Dar soluțiile titrate, la păstrare, își modifică titrul datorită mai multor factori.

De exemplu, în afară de evaporare, soluțiile titrate de acizi, cu timpul, extrag alcalii din sticlă, iar soluțiile de baze (NaOH, KOH, Na_2CO_3 etc.) solubilizează silicea din sticlă formînd silicați alcalini solubili.

În cazul soluțiilor titrate de substanțe oxidante, respectiv reducătoare, își modifică titrul, micșorîndu-se, din mai multe alte cauze. În general, se consideră că o soluție de oxidant, respectiv de reducător, este stabilă, cînd potențialul său redox este egal cu cel al oxigenului în condițiile atmosferice. Dacă soluția are un potențial mai mare decît al oxigenului din aer, la aciditatea corespunzătoare, soluția se descompune cedînd oxigen (de ex. $KMnO_4$). Acest proces de descompunere este lent, dar energia de oxidare a oxigenului din aer, la o presiune dată, depinde de concentrația ionilor de hidrogen, $[H^+]$, crescînd odată cu scăderea pH-ului. În cazul soluțiilor de reducători, cînd potențialul lor de reducere nu este independent de concentrația ionilor de hidrogen, în soluții acide sînt mai puternic oxidate în contact cu aerul, decît dacă s-ar afla în soluții neutre. De exemplu, KI.

Deși atît pierderea de oxigen din soluțiile de oxidanți, cît și primirea oxigenului de către cele reducătoare, au loc foarte încet în timp, totuși, la o păstrare mai îndelungată a acestor soluții trebuie să se țină seamă de aceste fenomene care sînt legate și de variația pH-ului.

Permanganatul de potasiu avînd un potențial de oxidare (+1,51 V) mai mare decît cel al oxigenului, nu poate fi stabil. Procesul de descompunere a soluțiilor de $KMnO_4$ are loc încet, dar pe lîngă faptul că acest proces este influențat de variația pH-ului, este grăbit și de lumină, de corpi străini în pulbere, de microorganisme. Reacția de descompunere a $KMnO_4$ se poate reprezenta global, astfel :

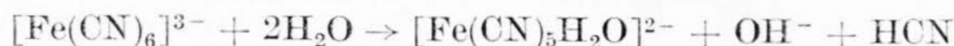


$$2HMnO_4 + xMnO_2 \rightarrow (x + 2)MnO_2 + 3O + H_2O$$

MnO_2 și sărurile de Mn(II) au influență catalitică. Pe de altă parte, soluțiile de $KMnO_4$ se descompun ușor în soluții acide, sînt cu puțin mai stabile în mediu alcalin, dar cele mai stabile sînt în mediu neutru. Razele violete și ultraviolete acționează cel mai puternic, modificînd titrul. Se recomandă păstrarea lor în sticle brune și închise în dulap. Înainte de prepararea soluțiilor, sticlele să fie foarte bine spălate cu amestec cromic și uscate.

Referitor la alți oxidanți, menționăm că soluțiile de $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, KIO_3 se pot păstra timp mai îndelungat fără să-și schimbe titrul. Soluțiile

de $K_3[Fe(CN)_6]$ se descompun încet, mai repede la lumină sau în soluții alcaline. Una dintre reacțiile de descompunere poate fi și următoarea:



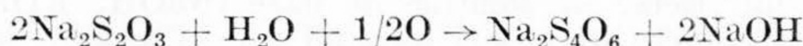
$$[Fe(CN)_6]^{3-} + 2H_2O \rightarrow [Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + OH^- + HCN$$

Aerul acționează îndeosebi asupra soluțiilor reducătoare, modificîndu-le titrul. De exemplu, asupra soluțiilor de tiosulfat de sodiu acționează în primul rînd CO_2, după reacția:

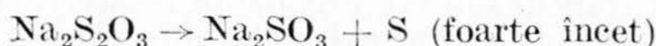


$$Na_2S_2O_3 + (H_2O + CO_2) \rightarrow NaHCO_3 + NaHSO_3 + S$$

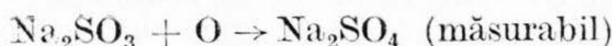
Descompunerea tiosulfatului provocată de oxigen se poate explica printr-un complex de reacții:



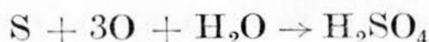
$$2Na_2S_2O_3 + H_2O + 1/2O \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaOH$$



$$Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_3 + S \text{ (foarte încet)}$$



$$Na_2SO_3 + O \rightarrow Na_2SO_4 \text{ (măsurabil)}$$



$$S + 3O + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

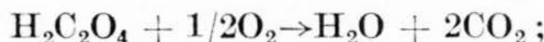
Diferite feluri de tiosulfatobacterii descompun $S_2O_3^{2-}$ la SO_3^{2-}, care cu oxigenul din aer se oxidează la SO_4^{2-}. Urme de Cu(II) grăbesc puternic descompunerea. În prezență de 0,001 n Na_2CO_3 sau cu 0,1 g $Hg(CN)_2$ la litru soluțiile de tiosulfat alcalin sînt mai stabile. Soluțiile diluate (0,01n) se descompun mai ușor decît cele mai concentrate (0,1 n).

Soluțiile de Cr(II), V(III) sau Mo(III) nu sînt stabile, oxidîndu-se ușor cu dezvoltare de hidrogen.

Soluții de acid arsenios (arseniți) se oxidează cu oxigenul din aer de la AsO_3^{3-} la AsO_4^{3-}, dar numai în prezența unui catalizator, cum este Cu(II). Soluțiile de AsO_3^{3-} se păstrează bine în soluții neutre sau foarte slab alcaline.

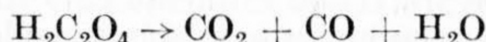
Na_2SO_3, $NaHSO_3$, Ti(III), Sn(II), în soluții titrate, se oxidează foarte ușor. Ele trebuie păstrate în atmosferă indiferentă de hidrogen, azot sau CO_2 [cele de Ti(III) și Sn(II)].

Sub acțiunea oxigenului din aer, acidul oxalic se descompune astfel:



$$H_2C_2O_4 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + 2CO_2;$$

la lumină sau în prezența sărurilor de Mn(II) are loc și o autodescompunere:



$$H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

Soluțiile titrate de acid oxalic se pot păstra la întuneric pînă la un an. Soluțiile de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ se pot păstra aproximativ 3 luni, în sticle brune intens sau negre, fără să se schimbe titrul.

Ca regulă generală, este bine ca soluțiile de reactivi titranți să se prepare cu apă bidistilată, bine fiartă și păstrată timp de 8–14 zile, cînd tot CO_2 și oxigenul este îndepărtat. Soluțiile preparate cu astfel de apă se

pot păstra ferite de lumină, timp de luni de zile. Unele soluţii se vor păstra la întuneric, în sticle brune, învelite în hîrtie neagră, altele sub atmosferă inertă.

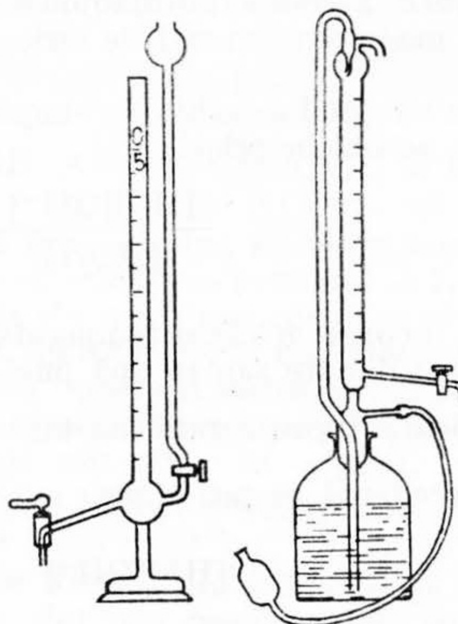


Fig. 50. — Biurete cu umplere automată.

Se recomandă de asemenea să se folosească biurete cu umplere automată din flacoane de rezervă (fig. 50), pentru a feri cît mai mult posibil ca soluţiile titrate să vină în contact cu aerul, totodată fiind şi mai comod de manipulat.

III.1.6. Reacţiile utilizate în volumetrie

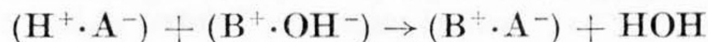
Pentru metodele volumetrice se folosesc aceleaşi reacţii (v.p. 69u), ca şi pentru metodele gravimetrice: reacţii protolitice (neutralizare), reacţii de oxido-reducere, cu formare de complecşi, reacţii de precipitare etc., deosebindu-se *volumetrie chimică* şi *volumetrie fizico-chimică*.

Ne vom ocupa mai întîi de volumetria chimică, care se poate subdivide într-o serie de capitole corespunzînd naturii reacţiilor chimice utilizate şi metodelor corespunzătoare.

III.2. Metode prin reacţii de neutralizare (protolitice)

III.2.1. Ionizarea apei şi exponentul de hidrogen sau pH

Caracterul acido-bazic al soluţiilor a fost definit pe baza disocierii ionice (v.p. 66 u). În procesul de neutralizare, fenomenul esenţial este combinarea ionilor H^+ cu ionii OH^-, pentru a forma H_2O, practic extrem de puţin ionizată, rezultînd alături o sare, care la rîndul ei este disociată în ionii respectivi:



$$(H^+ \cdot A^-) + (B^+ \cdot OH^-) \rightarrow (B^+ \cdot A^-) + HOH$$

Disocierea apei, electrolit deosebit de slab, se reprezintă astfel:



$$HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

În realitate, protonul H^+, fiind o particulă cu raza extrem de mică (de ordinul 10^{-13} cm), nu poate exista liber în soluţii apoase. El determină în jurul său un cîmp electric foarte intens, asociază o moleculă de apă şi formează *ionul de hidroniu* (hidroxoniu sau oxoniu), H_3O^+. Pentru simplificare însă, în mod convenţional, se scrie simplu H^+, dar totdeauna trebuie considerat.

Dacă la sistemul de echilibru simplu, de mai sus, se aplică legea acţiunii maselor, se obţine relaţia :

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[HOH]} = K,$$

unde K este o constantă la o temperatură dată.

În soluţii diluate sau în apă pură, concentraţia moleculelor de apă nedisociate poate fi considerată constantă (şi egală cu $\frac{1000}{18} = 55{,}55$ moli/l) şi relaţia precedentă se poate scrie :

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}. \tag{31}$$

În acest caz, K_{H_2O} se numeşte *produsul ionic al apei*, constant la o temperatură dată. Disocierea apei fiind un proces endotermic, constanta K_{H_2O} creşte cu temperatura.

Din măsurătorile făcute prin diferite metode, s-a dedus că în 10 000 000 l apă (555 000 000 moli) numai un singur mol este disociat într-un ion-gram de hidrogen şi un ion-gram de hidroxil, de unde rezultă că într-un litru de apă din cea mai pură, concentraţia ionilor de hidrogen va fi :

$$[H^+] = \frac{1}{10\,000\,000} = \frac{1}{10^7} = 10^{-7}.$$

În aceste condiţii, o soluţie normală de HCl va conţine 1 g de ioni de H^+ la litru, iar o soluţie n/10 HCl conţine numai 0,1 g ioni de H^+ la litru, adică

$$[H^+] = \frac{1}{10} = 0{,}1 = 10^{-1}.$$

Aceste puteri ale lui 10 au fost numite de către Sörensen (1909), *exponenţi ai concentraţiei ionilor de hidrogen*, notat cu pH. În acest caz se poate scrie :

$$-\,pH = \lg[H^+].$$

În practică, în cazurile cele mai importante, concentraţia ionilor de hidrogen este mai mică decît 1 şi, ca urmare, logaritmii concentraţiilor ionilor de hidrogen vor avea valori negative. Pentru că acest lucru nu este comod, Sörensen a propus să se schimbe semnul, astfel ca valoarea numerică a pH-ului să fie pozitivă, adică

$$pH = -\lg[H^+], \tag{32}$$

de unde se poate defini că *pH-ul unei soluții este logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen* ai acelei soluții.

Ținînd seamă că, în apa pură concentrația ionilor de hidrogen este egală cu cea a ionilor de hidroxil :

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ deci pH} = 7,$$

$$[H^+][OH^-] = [H^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}, \text{ deci } K_{H_2O} = 10^{-14}.$$

Apa are reacție neutră ; prin urmare, cînd se neutralizează un acid cu o bază și se ajunge la neutralitate, soluția va avea pH $= 7$. Cînd pH $<$ < 7, se obțin soluții acide și, cu cît ele vor fi mai acide, cu atît pH-ul va fi mai mic. Cu cît pH > 7, cu atît soluțiile vor fi mai alcaline. Deoarece exponentul concentrației ionilor OH^- poate fi dedus în același mod, din relația de mai sus, rezultă că în apa pură : pH = pOH = 7 și pH + + pOH = 14, iar pOH = 14 − pH sau pH = 14 − pOH.

În consecință, pentru o soluție normală de HCl, pH = 0, iar pentru o soluție n/10 HCl, pH = 1, adică $[H^+] = 10^{-1}$.

Pentru o soluție normală de NaOH, pH = 14, iar pOH = 0. Cu cît valorile pH-ului sau pOH-ului sînt mai mari, cu atît concentrațiile ionilor respectivi sînt mai mici.

În cazul *acizilor tari* și *bazelor tari*, concentrația $[H^+]$ este identică cu concentrația analitică, iar pH-ul se deduce ușor.

De exemplu :

$$[H^+] = 10^{-1}\text{n} = 0{,}1 \text{ echiv.-gram, iar pH} = 1.$$

— Într-o soluție 0,0139 n HCl, $[H^+] = 1{,}39 \cdot 10^{-2}$

$$\lg[H^+] = \lg 1{,}39 \cdot 10^{-2} = 0{,}143 - 2 = -1{,}86 ; \quad \text{pH} = -\lg[H^+] = 1{,}86$$

— Dacă o soluție are pH = 3,45, care este $[H^+]$?

$$3{,}45 = -\lg[H^+] ; \quad \lg[H^+] = -3{,}45 = \bar{4}{,}55,$$

$$\text{de unde, } [H^+] = 3{,}55 \cdot 10^{-4}.$$

Deoarece *acizii slabi* și *bazele slabe* se disociază puțin, concentrația lor nu se mai poate identifica cu concentrația totală sau analitică, ci se poate evalua ținînd seamă de constantele lor de echilibru, de disociere :

pentru acizi : *pentru baze* :



$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$



$$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$$

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad K_{BOH} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \qquad (33)$$

În soluția unui acid monobazic $[H^+] = [A^-]$ și dacă c este concentrația inițială totală a acidului, atunci

$$K_{HA} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]},$$

din care se deduce ecuația de gradul doi :

$$[H^+]^2 + K_{HA}[H^+] - K_{HA} \cdot c = 0,$$

de unde

$$[H^+] = -\frac{K_{HA}}{2} + \sqrt{\frac{K_{HA}^2}{4} + K_{HA} \cdot c}. \qquad (34)$$

Acizii slabi sînt foarte puțin disociați ($\approx 5\%$), deci $[H^+]$ este foarte mică și, în general, se poate neglija termenul $\frac{K_{HA}^2}{4}$, iar pentru acizii foarte slabi se poate neglija termenul $-\frac{K_{HA}}{2}$. Astfel relația se simplifică oarte mult :

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot c}, \qquad (35)$$

la fel și pentru baze foarte slabe, vom avea $[OH^-] = \sqrt{K_{BOH} \cdot c}$.

Exemple:

— Se cere $[H^+]$ și pH-ul unei soluții 0,25 n de acid acetic, care are constanta de disociere, $K_{CH_3COOH} = 1{,}753 \cdot 10^{-5} (p_{ac} = 4{,}76)$. Vom avea :

$$[H^+] = \sqrt{1{,}753 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}25} = 0{,}00209 = 2{,}09 \cdot 10^{-3},$$

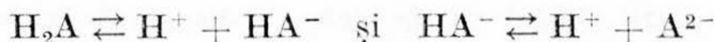
$$pH = -\lg [H^+] = -(0{,}32 - 3) = 2{,}68.$$

— Pentru o soluție de amoniac de concentrație $c = 0{,}17$ n, și $K_{NH_4OH} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$,

$$[OH^-] = \sqrt{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}17} = 0{,}00174 = 1{,}74 \cdot 10^{-3},$$

$$pOH = -(0{,}24 - 3) = 2{,}76, \quad \text{iar} \quad pH = 14 - 2{,}76 = 11{,}24.$$

În cazul *acizilor polivalenți*, disocierea are loc în trepte și vom avea un număr corespunzător de constante de disociere. De exemplu, pentru un acid bibazic :



$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^- \quad \text{și} \quad HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}, \qquad K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}. \qquad (36)$$

Dacă soluția acidului nu este prea diluată și cele două constante de disociere diferă mult între ele, atunci se poate neglija valoarea lui K_2 și calcularea $[H^+]$ și a pH-ului se face numai pentru prima treaptă de disociere, procedîndu-se ca în cazul acizilor monobazici.

III.2.2. Disocierea hidrolitică sau hidroliza

După natura și proveniența lor, la dizolvare în apă, sărurile se comportă diferit. În general, sărurile acizilor tari cu metale alcaline (baze tari) sau alcalino-pămîntoase (Na, K, Ca, Mg etc.) în soluții apoase, au caracter

neutru, avînd pH ≈ 7. Există un mare număr de săruri care, solvite în apă, dau soluției un caracter acid sau bazic. Aceasta se datorește faptului că sarea solvită reacționează cu ionii apei, punînd în libertate fie ioni de H^+, fie ioni de OH^-. Deși apa pură este foarte puțin disociată, totuși numărul mic de ioni de H^+ sau de OH^- are o mare influență *asupra sărurilor formate dintr-un acid tare cu o bază slabă sau dintr-o bază tare cu un acid slab.* Disocierea specială ce are loc în aceste cazuri, se numește *disociere hidrolitică* sau *hidroliză*. Astfel, reacția dintre apă și sarea unui acid slab și o bază tare (v. p. 69) :



$$A^- + (H^+ + OH^-) \rightleftarrows HA + OH^- \quad (\textit{hidroliză bazică})$$

și, respectiv, reacția dintre apă și sarea unei baze slabe cu un acid tare :



$$B^+ + (H^+ + OH^-) \rightleftarrows BOH + H^+ \quad (\textit{hidroliză acidă}).$$

Astfel se formează acizii slabi, respectiv bazele slabe, foarte puțin ionizate, caracterul soluțiilor fiind dat de ionii OH^- sau H^+ ai bazei tari, respectiv ai acidului tare. Aplicînd legea acțiunii maselor la reacțiile globale de mai sus, în primul caz rezultă :

$$K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][HOH]} \text{ sau } K \cdot [HOH] = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K_h. \qquad (37)$$

Concentrația apei fiind constantă, se poate nota că $K \cdot [HOH] = K_h$, iar din produsul ionic al apei rezultă $[OH^-] = \dfrac{K_{H_2O}}{[H^+]}$. Pe de altă parte, din $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$ se deduce K_{HA} :

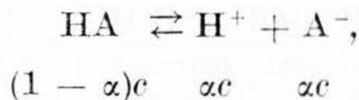
$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \text{ sau } [HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_{HA}}, \qquad (38)$$

înlocuind în valoarea lui K_h de mai sus, avem

$$K_h = \frac{[H^+][A^-] \cdot K_{H_2O}}{[H^+][A^-] \cdot K_{HA}} \text{ și final } K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}, \qquad (39)$$

unde K_h este *constanta de hidroliză*.

Pentru un acid slab de concentrație molară c, cu grad de disociere α, rezultă că, din disocierea



$$\underset{(1-\alpha)c}{HA} \rightleftarrows \underset{\alpha c}{H^+} + \underset{\alpha c}{A^-},$$

pentru constanta de hidroliză K_h se poate scrie :

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1-\alpha)}.$$

Dacă față de 1, α este suficient de mic, atunci el poate fi neglijat la numitor, deci $1 - \alpha \approx 1$, iar

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HA} \cdot c}} \tag{40}$$

reprezintă *gradul de hidroliză.*

Exemple:

— Să se calculeze gradul de hidroliză al CH_3COONa în soluție 0,1 n. După formula de mai sus, pentru $K_{CH_3COO^-} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, avem:

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = \sqrt{55 \cdot 10^{-10}} = 7{,}4 \cdot 10^{-5},$$

iar în procente (100), rezultă $7{,}4 \cdot 10^{-3}$%.

În mod asemănător se deduce K_h și pentru sărurile formate dintr-*un acid tare și o bază slabă*:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1-\alpha)}, \text{ de unde } \alpha = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{c \cdot K_{BOH}}}. \tag{41}$$

— În cazul soluției de NH_4Cl 0,1 m, pentru $K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ la 22°, avem gradul de hidroliză la fel

$$\alpha = 7{,}4 \cdot 10^{-5}, \text{ iar în procente } 7{,}4 \cdot 10^{-3}\%.$$

Cu cît K_{HA} din relația (38) este mai mică, cu atît acidul este mai slab și fenomenul de hidroliză va fi mai pronunțat. În mod asemănător, în al doilea caz, hidroliza va fi mai accentuată cu cît K_{BOH} este mai mică, deci baza este mai slabă. Prin încălzirea soluției sării sau la diluarea soluției cu apă, hidroliza crește.

Pentru *calcularea conc.* $[H^+]$ din soluțiile sărurilor hidrolizate se observă că la o sare formată dintr-*un acid tare cu o bază slabă*, rezultă hidroliza acidă:

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]},$$

din produsul ionic al apei se deduce $[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]}$, iar din disocierea bazei avem constanta de disociere

$$K_{BOH} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]},$$

atunci constanta de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} = \frac{[H^+][OH^-][BOH]}{[B^+][OH^-]} = \frac{[H^+][BOH]}{[B^+]}. \tag{42}$$

Ținînd semă că în soluția sării curate, la o moleculă de bază formată rezultă un ion de H^+, deci $[H^+] = [BOH]$, atunci

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} = \frac{[H^+]^2}{[B^+]} \text{ sau } [H^+] = \sqrt{\frac{[B^+]K_{H_2O}}{K_{BOH}}}. \tag{43}$$

Raționînd în mod asemănător, în cazul soluției unei săru *dintr-un acid slab și o bază tare*, în procesul de hidroliză respectiv rezultă

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{HA}}{[A^-]}}. \tag{44}$$

Dacă hidroliza nu este prea înaintată, atunci concentrațiile [HA] și [BOH], a acidului slab, respectiv a bazei slabe rezultate, pot fi neglijate față de concentrația inițială c a sărurilor considerate, aflîndu-se în relațiile:

$$c = [A^-] + [HA] \quad \text{respectiv} \quad c = [B^+] + [BOH],$$

iar formulele de calcul al $[H^+]$ se pot scrie:

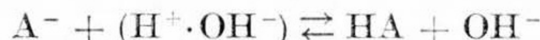
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} \cdot c}, \quad \text{respectiv} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{HA}}{c}}. \tag{45}$$

Exemplu

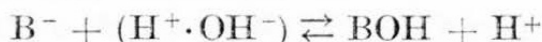
Să se calculeze concentrația H^+ a unei soluții 1 m de NH_4Cl. Constanta de disociere a NH_4OH este $1{,}8 \cdot 10^{-5}$(pBOH = 4,75). Vom avea:

$$pH = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}}} = \frac{1}{2} \lg K_{H_2O} - \frac{1}{2} \lg 1{,}8 \cdot 10^{-5} = 7 - 2{,}37 = 4{,}63 \quad \text{și} \quad [H^+] = 4{,}63 \cdot 10^{-5}.$$

Dacă o sare este formată dintr-*un acid slab și o bază slabă* (de ex. NH_4CH_3COO), la solvirea ei în apă vor hidroliza ambii ioni:



$$A^- + (H^+ \cdot OH^-) \rightleftarrows HA + OH^-$$



$$B^- + (H^+ \cdot OH^-) \rightleftarrows BOH + H^+$$

iar la starea de echilibru se poate scrie:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} \quad \text{și}$$

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}}.$$

În cazul acestui fel de substanțe, ionii de H^+ formați prin hidroliză reacționează cu anionii A^- pentru a forma HA nedisociat, iar ionii B^+ reacționează cu OH^- și formează BOH de asemenea nedisociată și nu se mai poate considera că $[BOH] = [H^+]$ sau $[HA] = [OH^-]$. Dacă cele două constante de disociere K_{HA} și K_{BOH} nu sînt prea diferite, atunci $[H^+]$ și $[OH^-]$ sînt mici și cantitățile de HA și BOH rezultate prin hidroliză sînt aproape egale.

Dacă cele două relații de mai sus se înmulțesc membru cu membru, avem :

$$\frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} \cdot \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}$$

rezultă

$$\frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH} \cdot K_{HA}}.$$

Considerînd că sarea se comportă ca un electrolit tare, fiind complet disociată, concentrația sa este c, atunci $[B^+] = [A^-] = c$, iar $[BOH]$ fiind aproape egală cu $[HA]$, rezultă că :

$$\frac{[BOH]^2}{c^2} = \frac{[HA]^2}{c^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA} \cdot K_{BOH}} = K_h$$

deci

$$[BOH] = [HA] = c\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HA} \cdot K_{BOH}}}. \qquad (46)$$

În mod asemănător se deduce și pentru BOH :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{BOH}}{K_{HA}}}. \qquad (47)$$

Aceste expresii ale lui $[H^+]$ arată că în soluțiile sărurilor formate dintr-un acid slab și o bază slabă, $[H^+]$ este independentă de concentrația c a sării.

Exemplu

Care este pH-ul unei soluții de NH_4CH_3COO, pentru care :

1. $K_{HA} = K_{BOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ (pH = 4,75).

După relația de mai sus se deduce că

$$pH = 7 + \frac{1}{2}p_{HA} - \frac{1}{2}p_{BOH}$$

și

$$pH = 7 + 2{,}37 - 2{,}37 = 7,$$

deci soluția sării reacționează neutru, pentru că cele două constante sînt practic egale. Dacă $K_{HA} < K_{BOH}$, $[H^+] < \sqrt{K_{H_2O}}$ și soluția ar avea un caracter alcalin.

Dacă $K_{BOH} < K_{HA}$, atunci $[H^+] > \sqrt{K_{H_2O}}$ și reacția va fi acidă.

III.2.3. Curbe de neutralizare

Pentru ca eroarea de titrare să fie cît mai mică posibil, trebuie ca soluția reactivului titrant să fie cît mai concentrată față de soluția de titrat, încît volumul soluției să nu se schimbe decît foarte puțin în decursul titrării. Astfel, eroarea de diluție va fi neglijabilă.

Pentru a ne da seama de mersul titrării unui acid cu o bază, se notează, într-un sistem de coordonate, pe abscisă procentul de acid neutralizat, iar pe ordonată schimbarea concentrației ionilor $[H^+]$ sau pH-ul corespunzător. Prin unirea punctelor rezultate se obține *curba de neutralizare* reprezentînd mersul titrării.

Curbele de titrare se prezintă diferit, în funcție de gradul de disociere a acizilor și bazelor respective.

III.2.3.1. Titrarea unui acid tare cu o bază tare sau invers. Să considerăm titrarea unei soluții 0,01 n HCl, deci $[H^+] = 10^{-2}$ iar pH = 2, cu o bază tare la temperatura camerei, cînd $K_{H_2O} = 10^{-14}$.

Tabela 8

Titrarea soluției 0,01 n HCl cu o bază tare

Acid neutralizat %		$[H^+]$	pH	pOH	$\Delta pH/\Delta\%$
	0,0	10^{-2}	2	12	
	90,0	10^{-3}	3	11	
	99,0	10^{-4}	4	10	
	99,9	10^{-5}	5	9	1,1
	100,0	10^{-7}	7	7	20,0
Exces de bază	0,1	10^{-9}	9	5	20,0
	1,0	10^{-10}	10	4	1,1
	10,0	10^{-11}	11	3	

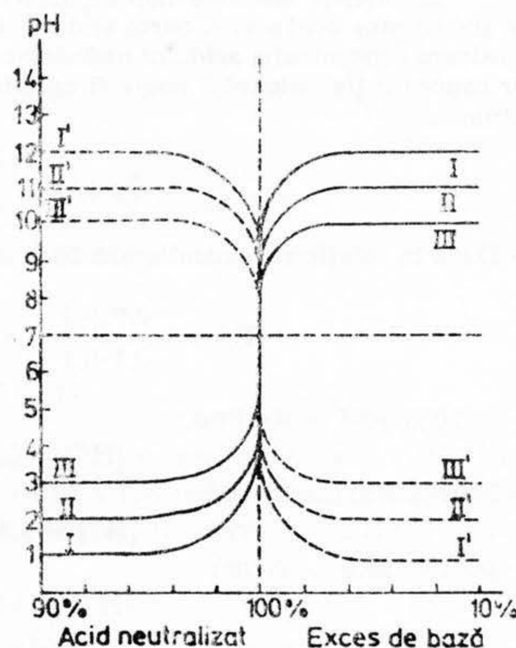


Fig. 51. — Curba de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare.

În ultima coloană din tabela 8 este înscrisă valoarea raportului $\Delta pH/\Delta\%$, adică creșterea pH-ului raportată la variația cu 1% sau cu o fracțiune de procent a concentrației acidului, între două adăugiri succesive de reactiv titrant (baza tare).

În cazul cînd se titrează un acid tare 1 n cu o bază tare, acest raport $\Delta pH/\Delta\%$ are valoare maximă la punctul de echivalență egal cu 30, iar pentru o soluție 0,001 n, valoarea raportului este 10.

În figura 51 se reprezintă grafic mersul titrării în cele trei cazuri. În momentul echivalenței, la toate aceste titrări, pH = 7 și punctul de echivalență coincide cu momentul de neutralitate.

Valorile maxime ale raportului $\Delta pH/\Delta\%$ reprezintă inflexiuni pe curbele de neutralizare, iar în raport cu punctul de echivalență curbele de neutralizare sînt simetrice.

Fenomenele decurg în mod asemănător și în cazul titrării unei baze tari cu un acid tare, cu deosebirea că aici pH-ul soluției titrate scade odată cu înaintarea titrării (fig. 51, curbele trasate punctat).

III.2.3.2. Titrarea unui acid slab cu o bază tare sau invers. Dacă se titrează un acid slab cu o bază tare, în soluție se formează o sare hidrolizabilă, iar punctul de echivalență se deplasează în domeniu alcalin (pH $>$ 7) sau în domeniu acid (pH $<$ 7), cînd se titrează o bază slabă cu un acid

tare. Totodată, în desfășurarea titrării, concentrația $[H^+]$ nu mai poate fi identică cu concentrația acidului netitrat. În aceste cazuri disocierea acidului slab este retrogradată odată cu creșterea concentrației sării ce se formează prin neutralizare.

Pentru a putea trasa curba de neutralizare să urmărim, ca exemplu, variația concentrației $[H^+]$ la titrarea unei soluții 0,1 n acid acetic, care are $K_{HA} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, cu o soluție de hidroxid de sodiu. Se disting 4 etape, după cum urmează :

1. *Momentul inițial.* Concentrația ionilor $[H^+]$ este redată prin formula simplificată (35) (v.p. 148) :

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot c} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}; \qquad pH = 2{,}87.$$

2. *Diferite momente înainte de echivalență.* În acest caz, în soluție există sarea (acetat de sodiu) plus acid acetic. Sarea se disociază total și retrogradează disocierea acidului. Se poate considera concentrația acidului nedisociat egală cu concentrația a a acidului rămas încă netitrat, iar concentrația anionului poate fi egalată cu concentrația b a sării formate prin neutralizare. Atunci :

$$K_{HA} = \frac{b[H^+]}{a} \quad \text{sau} \quad [H^+] = \frac{a}{b} K_{HA}.$$

— Dacă în soluție se neutralizează 10% din acidul acetic, rezultă că

$$[H^+] = \frac{0{,}9 \cdot 0{,}1}{0{,}1 \cdot 0{,}1} 1{,}8 \cdot 10^{-5} = 1{,}62 \cdot 10^{-4}; \quad pH = 3{,}80;$$

— la 90% acid neutralizat,

$$[H^+] = 2{,}0 \cdot 10^{-6} \text{ și } pH = 5{,}70;$$

— la 99% acid neutralizat,

$$[H^+] = 1{,}80 \cdot 10^{-7} \text{ și } pH = 6{,}75;$$

— pentru 99,9% avem :

$$[H^+] = 1{,}80 \cdot 10^{-8} \text{ și } pH = 7{,}75.$$

3. ***La echivalență,*** tot acidul fiind transformat în sare, concentrația sării devine egală cu concentrația inițială c a acidului, adică 0,1 n, iar

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{HA}}{c}}, \text{ adică}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} = 1{,}35 \cdot 10^{-9}, \text{ iar } pH = 8{,}87.$$

4. *După echivalență.* Excesul de bază determină deplasarea echilibrului spre stînga și hidroliza regresează :



$$A^- + HOH \rightleftarrows HA + OH^-$$

Să notăm $[OH^-] = x = [HA]$ și dacă b este concentrația excesului de bază, adică

$$[OH^-] = x + b; \quad [HA] = x \quad \text{iar } [A^-] = c$$

vom deduce că ecuația hidrolizei este

$$\frac{x(x+b)}{c} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}, \text{ de unde}$$

$$x^2 + bx - \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} c = 0, \text{ iar}$$

$$x = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} \cdot c}, \qquad (48)$$

dar din produsul ionic al apei rezultă că $[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$ și $[OH^-] = x + b = \frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} \cdot c}$,

de unde

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} \cdot c}} \tag{49}$$

Dacă excesul de bază este 0,1 %, atunci

$$b = \frac{0,1}{100}\, 0,1 = \frac{0,01}{100} = 10^{-4}$$

și făcînd înlocuirile în formula de mai sus, rezultă :

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\frac{10^{-4}}{2} + \sqrt{\frac{10^{-8}}{4} + \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,1}} = 10^{-10}, \text{ iar pH} = 10.$$

Pentru un exces de bază 1 %, $b = 0,01 \cdot 0,1 = 10^{-3}$

$$[H^+] = 10^{-11} \quad \text{și} \quad \text{pH} = 11.$$

Toate aceste valori ale $[H^+]$ și ale pH-ului corespunzător sînt înscrise în tabela 9, după care se trasează curba de neutralizare (fig. 52, curba *II*). Curba *I*, din aceeași figură, reprezintă titrarea unui acid tare

Tabela 9

Titrarea soluției 0,1 n acid acetic cu bază tare
$K_{HA} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{H_2O} = 10^{-14}$

Acid neutralizat %		$[H^+]$	pH	ΔpH/Δ %
	0	$1,34 \cdot 10^{-3}$	2,87	
	10	$1,62 \cdot 10^{-4}$	3,80	
	50	$1,80 \cdot 10^{-5}$	4,75	
	90	$2,00 \cdot 10^{-6}$	5,70	0,02
	99	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,75	0,11
	99,8	$3,6 \cdot 10^{-8}$	7,45	8,87
	99,9	$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,75	3,00
	100,0	$1,35 \cdot 10^{-9}$	8,87	11,20
Exces	0,1	$1 \cdot 10^{-10}$	10,00	11,30
de bază	0,2	$5 \cdot 10^{-11}$	10,30	3,00
	0,5	$2 \cdot 10^{-11}$	10,70	1,30
	1,0	$1 \cdot 10^{-11}$	11,00	0,60

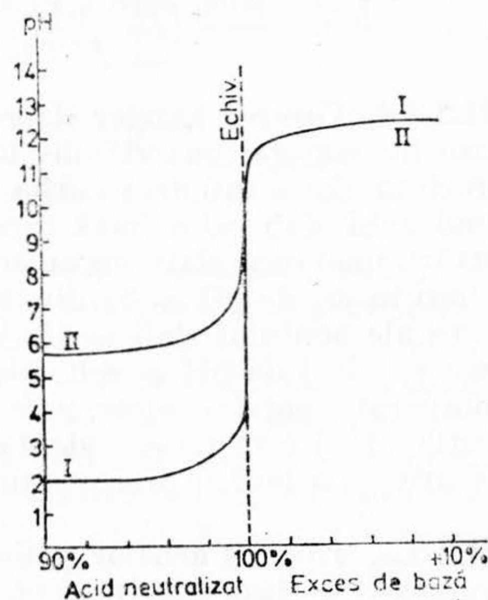


Fig. 52. — Curba de neutralizare a unui acid slab cu o bază tare.

cu o bază tare, pentru comparație. Pe curba *II* se constată că punctul de echivalență și punctul de inflexiune se găsesc în domeniul alcalin (pH = = 8,87).

Pentru acizii mai slabi decît acidul acetic, precizia titrării scade cu atît mai mult cu cît acidul este mai slab (fig. 53). Saltul de pH cel mai

mare se înscrie numai în cazul titrării unui acid tare cu o bază tare sau invers.

III.2.3.3. Titrarea bazelor slabe cu un acid tare. Calculele se fac în mod asemănător, cu aceleași formule, considerînd însă, OH^- în loc de H^+ și K_{BOH} în loc de K_{HA}.

De exemplu, la titrarea NH_4OH cu acid tare (HCl), punctul de echivalență se află în domeniu acid (pH = 5,23).

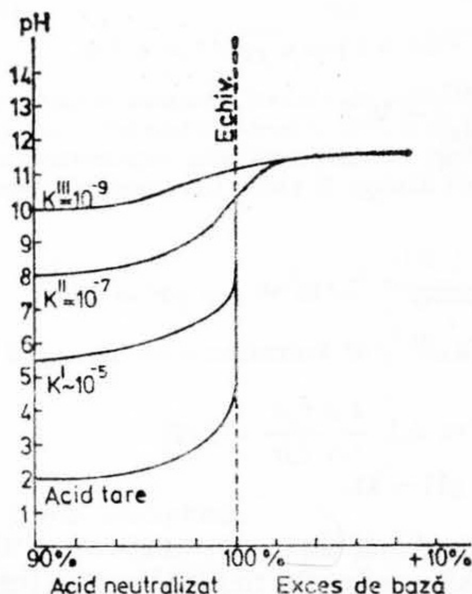


Fig. 53. — Curbele de neutralizare a unor acizi slabi, diferiți, cu o bază tare.

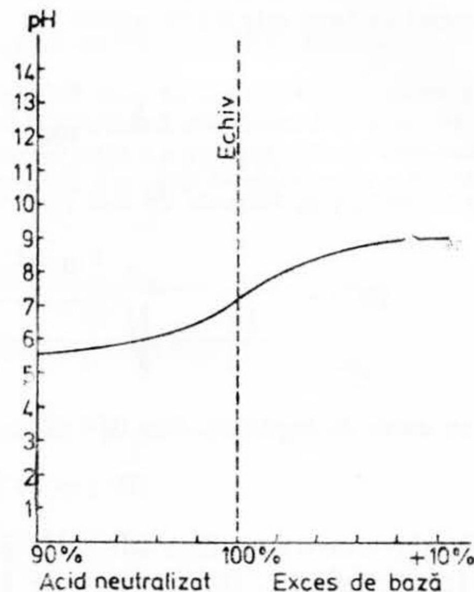


Fig. 54. — Curba de neutralizare a unui acid slab cu o bază slabă.

III.2.3.4. Titrarea bazelor slabe cu acizi slabi sau invers. În aceste cazuri care nu sînt recomandabile, la punctul de echivalență, curba de titrare prezintă două ramuri : curba înainte de echivalență corespunde titrării unui acid slab cu o bază tare, iar după echivalență, curba corespunde titrării unei baze slabe cu un acid tare. Saltul de pH este foarte mic, avînd valori în jur de pH = 7, din cauza hidrolizei. Cu cît constantele de disociere ale acidului slab și ale bazei slabe sînt mai mici, cu atît mai mic este și saltul de pH la echivalență (fig. 54). Prin folosirea unor soluții de comparație potrivit alese, precizia metodei crește. În aceste cazuri concentrația $[H^+]$ este independentă de concentrația sării și se recomandă ca titrarea să se facă în prezența unui indicator mixt sau amestecat (v. p. 165).

III.2.3.5. Titrarea acizilor polibazici sau a unui amestec de acizi. Acizii polibazici se disociază în trepte, fiecare treaptă avînd o constantă de disociere proprie (K_1, K_2 ...), ca și cum ar fi un amestec de doi sau mai mulți acizi monobazici.

Să considerăm un acid bibazic H_2A, cum ar fi H_2CO_3, cu treptele și constantele de disociere respective :



$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

și

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}.$$

Pentru cazul acidului carbonic, $K_1 = 4{,}31 \cdot 10^{-7}$ și $K_2 = 5{,}65 \cdot 10^{-11}$. Acidul carbonic se poate titra pînă la prima treaptă, dacă concentrația $c \approx 0{,}1$ n. La primul punct de echivalență avem:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{4{,}31 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}65 \cdot 10^{-11}} = 4{,}93 \cdot 10^{-9}, \text{ iar pH} = 8{,}30.$$

Al doilea punct de echivalență nu se poate determina decît indirect (v.p. 174).

În cazul unui acid tribazic H_3A, cum este H_3PO_4, cele trei constante succesive de disociere sînt din ce în ce mai mici ($K_1 > K_2 > K_3$), iar constanta globală $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$. Un asemenea acid se poate considera ca un amestec de trei acizi slabi monobazici, de concentrație egală, dar de tării diferite. Titrarea la fiecare treaptă este posibilă dacă rapoartele K_1/K_2 și K_2/K_3 sînt mai mari decît 10^4.

Înainte de titrare (momentul inițial) rezultă că

$$[H^+] = \sqrt{K_1[H_3A]}$$

La primul punct de echivalență, pentru prima treaptă de titrare $[H^+]_1 = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$. La al doilea punct de echivalență, pentru a doua treaptă de titrare, $[H^+]_2 = \sqrt{K_2 \cdot K_3}$.

În practică, titrarea pînă la a treia treaptă nu se poate efectua din cauza hidrolizei puternice a anionului A^{3-}. În cazul acidului fosforic: $K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$ și $K_3 = 4{,}7 \cdot 10^{-13}$, iar

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{7{,}5 \cdot 10^{-3}}{6{,}2 \cdot 10^{-8}} = 1{,}2 \cdot 10^5 \quad \text{și} \quad \frac{K_2}{K_3} = \frac{6{,}2 \cdot 10^{-8}}{4{,}7 \cdot 10^{-13}} = 1{,}3 \cdot 10^5.$$

Deci titrarea primei trepte a acidului fosforic se poate executa în prezența unui indicator obișnuit (de ex. metiloranj); la titrarea treptei a doua, precizia este mai mică din cauza hidrolizei și a capacității slabe de tamponare a HPO_4^{2-} (v.p. 148 u). A treia treaptă nu poate fi titrată decît numai după îndepărtarea ionilor PO_4^{3-} prin precipitare cu ioni de Ca^{2+}.

În general, la un amestec de acizi, cu cît raportul dintre constantele de disociere este mai mare, cu atît și titrarea se poate executa cu o precizie mai mare. De exemplu, pentru un acid bibazic, dacă $K_1/K_2 = 10^6$ titrarea se face cu o precizie de 0,1%.

III.2.4. Indicatori acido-bazici

III.2.4.1. Titrări de neutralizare. În titrările de neutralizare, stabilirea momentului de echivalență sau de neutralizare se face cu ajutorul unor *indicatori de neutralizare*, numiți și indicatori acido-bazici sau *indicatori de culoare*.

Substanţele colorate, care se întrebuinţează ca indicatori în reacţiile de neutralizare sînt, în general, *acizi slabi*, mai puţine *baze slabe*, care au proprietatea că în soluţii acide (în stare moleculară) prezintă o culoare deosebită de aceea pe care o au în soluţie alcalină (stare ionizată). Prin urmare, indicatorii sînt electroliţi care se disociază ionic în soluţii conform schemei :



$$HI \rightleftarrows H^+ + I^-$$

Moleculele nedisociate, HI, au o „culoare de aciditate", iar anionii, I^-, posedă o „culoare de alcalinitate". În soluţii acide disocierea indicatorului este retrogradată şi la echilibru, pe baza legii acţiunii maselor, se poate scrie următoarea relaţie

$$\frac{[H]^+[I^-]}{[HI]} = K_I.$$

K_I reprezintă constanta de disociere a indicatorului, iar culoarea soluţiei este determinată de raportul :

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_I}{[H^+]},$$

adică, raportul dintre concentraţia moleculelor disociate şi cele nedisociate. În soluţie acidă creşte concentraţia [HI], valoarea raportului $[I^-]/[HI]$ scade şi soluţia are culoarea moleculelor indicatorului nedisociate. În soluţii alcaline creşte concentraţia $[I^-]$, valoarea raportului $[I^-]/[HI]$ devine mare şi soluţia are culoarea anionului moleculelor de indicator disociate. În decursul titrării unui acid cu o bază, *schimbarea* culorii indicatorului, care are loc la echivalenţă, se numeşte *viraj*.

Există un domeniu de concentraţie a indicatorului în funcţie de concentraţia $[H^+]$, dincolo de limitele căreia ochiul poate sesiza clar una sau cealaltă din culorile indicatorului.

Domeniul de concentraţie a $[H^+]$, sau pH-ul corespunzător, se numeşte *interval de viraj* sau *domeniu de viraj* al indicatorului.

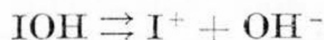
Locul şi mărimea intervalului de viraj sînt fixate pe scara pH-ului, între două limite de pH, diferite de la indicator la indicator.

Dacă p_{HI} este exponentul indicatorului dedus din relaţia

$$K_{HI} = \frac{[H^+][I^-]}{[HI]}, \qquad (50)$$

intervalul de viraj al indicatorului respectiv este cuprins între $p_{HI} - 1$ şi $p_{HI} + 1$ ($p_{HI} \pm 1$). Cei mai mulţi indicatori acido-bazici au domeniul de viraj de aproximativ două unităţi de pH.

Pentru indicatorii bazici raţionamentul este asemănător, considerînd ecuaţia :



$$IOH \rightleftarrows I^+ + OH^-$$

$$\frac{[I^+]}{IOH} = \frac{[\text{forma acidă}]}{[\text{forma bazică}]} = \frac{K_{IOH}}{K_{H_2O}}[H^+]. \qquad (51)$$

În tabela 10 sînt înscriși un număr de indicatori acido-bazici, dintre cei mai importanți, cu intervalele de viraj și culorile respective de aciditate și alcalinitate, acoperind întreaga scară de la pH = 1 — 14.

Pentru prepararea soluțiilor de indicatori se folosesc ca solvenți apa, dar mai ales alcool apos, cei mai mulți în concentrație de 0,1 %. În tabela 10 sînt indicate concentrația soluțiilor de indicator, solventul și cantitatea (în picături) de indicator ce trebuie adăugată la un volum de 10 cm³ soluție de titrat.

III.2.4.2. Teoria indicatorilor. După *teoria lui W. Ostwald*, schimbarea culorii indicatorilor se explică *pe baza disocierii lor* ca acizi slabi sau baze slabe, în funcție de variația concentrației ionilor de hidrogen din soluție. Să considerăm fenolftaleina, acid slab care în mediu acid este incolor, iar în mediu bazic este roșu și reacția lui de disociere să o reprezentăm astfel :



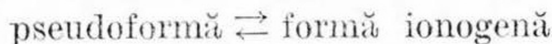
$$HP \rightleftarrows H^+ + P^-$$

În soluție apoasă sau alcoolică, fenolftaleina este incoloră, neexistînd suficienți anioni P^-. Dacă se adaugă o urmă de bază tare (NaOH), deci ioni OH^-, aceștia fixează ionii H^+ ai fenolftaleinei, formînd apă ; echilibrul se strică favorizînd disocierea unei noi cantități de fenolftaleină. Prin aceasta anionii P^- se înmulțesc în soluție, colorînd-o în roșu. Dacă la soluția roșie se adaugă o picătură dintr-un acid tare (HCl), fenomenul se petrece în mod invers : prin excesul de ioni de H^+, reacția de disociere a indicatorului este împinsă de la dreapta spre stînga, moleculele de fenolftaleină se refac și soluția se decolorează. La fel se explică fenomenul de viraj pentru orice indicator.

Cu cît gradul de disociere al indicatorului va fi mai mic, cu atît va fi nevoie de mai puțin acid sau bază pentru a produce virajul și indicatorul va fi mai sensibil.

S-a constatat însă că numai această teorie nu este satisfăcătoare și s-au ridicat obiecții, cum sînt : virajul nu este totdeauna momentan, iar prin studii făcute asupra valabilității legii lui Beer, în soluții apoase și de alți solvenți, privind indicatorii, s-a observat că moleculele nedisociate și anionii organici au aceeași culoare. Această constatare infirmă cel mai important argument din teoria lui Ostwald. Dacă la soluția incoloră de fenolftaleină se adaugă cîteva picături de bază, soluția devine roșie, dar dacă se adaugă o cantitate mai mare de bază, soluția de fenolftaleină devine din nou incoloră etc. De aceea s-au căutat alte explicații pentru a înțelege fenomenul de viraj al indicatorilor.
După *teoria cromoforică* a lui A.R. Hantsch, (1908) schimbarea culorii indicatorilor este legată de schimbarea structurii lor, cînd o formă ionogenă derivă dintr-o pseudoformă. Culoarea celor două forme este diferită.

J.M. Kolthoff (1923) precizează că schimbarea culorii indicatorului este determinată de echilibrul



pseudoformă ⇄ formă ionogenă

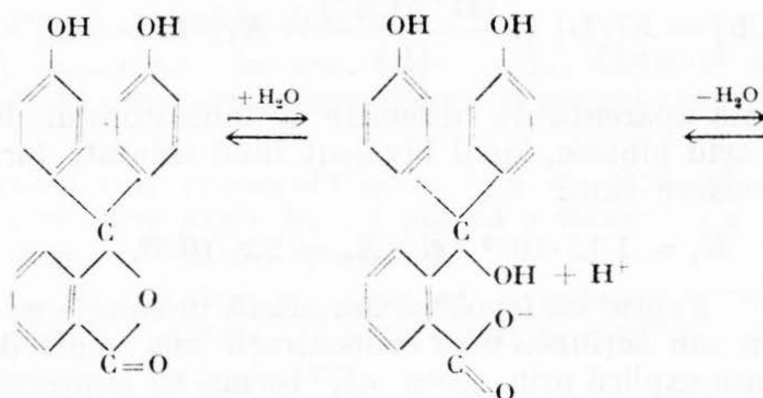
și disocierea în continuare a formei ionogene. În cazul fenolftaleinei, în soluție acidă are structură lactonică incoloră, iar culoarea roșie în soluție bazică se datorește sării corespunzătoare ce derivă de la o structură chino-

Tabela 10

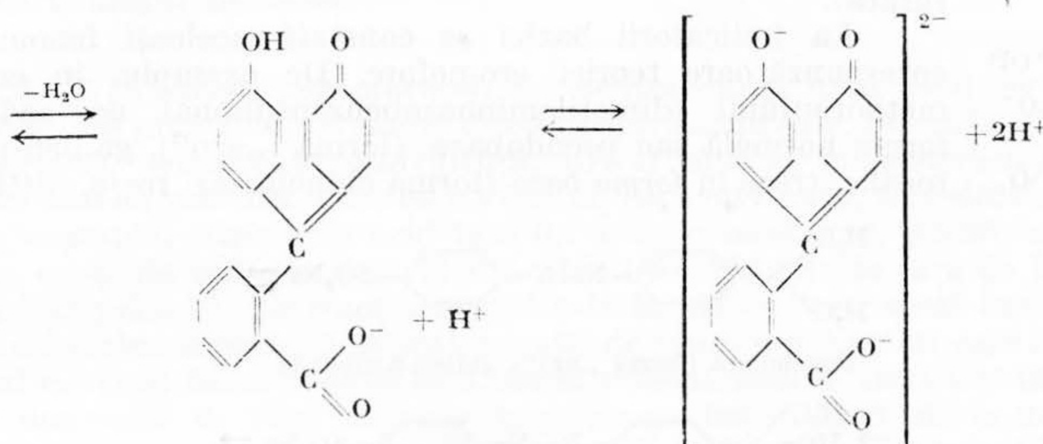
Intervalele de viraj ale indicatorilor mai importanți

Indicatorul A = acid ; B = bază	Intervalul de pH	Culorile limită		Modul de preparare și cantitatea de indicator la 10 cm³
		acidă	alcalină	
Albastru de timol (A)	1,2–2,8	roșie	galbenă	1–2 picături 0,1% în alcool de 20%
Galben de dimetil (B)	2,9–4,0	roșie	galbenă	1 ,, 0,1% ,, ,, ,, 90%
Albastru de bromfenol (A)	3,0–4,6	galbenă	violet-albastră	1 ,, 0,1% ,, ,, ,, 20%
Metiloranj (B)	3,1–4,4	roșie	oranj	1 ,, 0,1% în apă
Verde de bromcrezol (A)	4,0–5,6	galbenă	albastră	1 ,, 0,1% în alcool 20%
Roșu de metil (A)	4,4–6,2	roșie	galbenă	1 ,, 0,2% ,, ,, 90%
Lacmus (A)	5,0–8,0	roșie	albastră	1 ,, 0,5% ,, apă
Purpură de bromcrezol (A)	5,2–6,8	galbenă	purpurie	1 ,, 0,1% ,, alcool 20%
Albastru de bromtimol (A)	6,2–7,6	galbenă	albastră	1 ,, 0,1% ,, ,, 20%
Roșu neutral (B)	6,8–8,0	roșie	galbenă	1 ,, 0,1% ,, ,, 70%
Roșu de crezol (A)	7,2–8,8	galbenă	roșie	1 ,, 0,1% ,, ,, 20%
Fenolftaleină (A)	8,0–10,0	incoloră	roșie	1–5 ,, 0,1% ,, ,, 70%
Albastru de timol (A)	8,0–9,6	galbenă	albastră	1–5 ,, 0,1% ,, ,, 20%
Timolftaleină (A)	9,4–10,6	incoloră	albastră	1 ,, 0,1% ,, ,, 90%
Galben de alizarină (A)	10,0–12,0	galben	lila	1 ,, 0,1% în apă
Tropeolină O (B)	11,0–13,0	galbenă	brună-portocalie	1 ,, 0,1% în apă

idică izomeră cu cea lactonică. În forma roșie funcționează ca un acid formînd săruri ușor disociabile. Astfel:



I. Forma lactonică incoloră (pseudoacid)

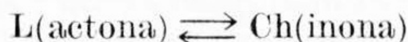


II. Forma merichinoidică roșie (forma ionogenă sau „aci")

III. Ionul de fenolftaleină roșu

Forma lactonică (I) este stabilă în mediu acid, dar nu are caracter acid. Forma I este în echilibru cu forma II, merichinoidică de culoare roșie. Această formă II este de fapt forma acidă („aci") a indicatorului, care prin disociere dă ionul III, roșu. Forma II există numai sub formă de sare și numai în mediu alcalin (forma ionogenă sau „aci"). Forma I, sau „forma normală" se numește „pseudoacid". Culoarea roșie se datorește formării grupării merichinoidice, o grupare chinonică alături de una fenolică, în combinație intramoleculară, asemănător cu forma chinhidronei (chinonă + hidrochinonă) de culoare neagră.

Transformările fenolftaleinei se pot reprezenta astfel:



$$\text{L(actona)} \rightleftarrows \text{Ch(inona)}$$

$$\frac{[\text{Ch}]}{[\text{L}]} = K, \quad \text{dar} \quad \text{Ch} \rightleftarrows \text{H}^+ + \text{Ch}^-$$

de unde

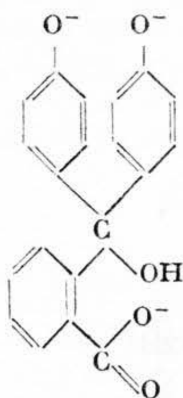
$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ch}^-]}{[\text{Ch}]} = K_{\text{Ch}},$$

K_{Ch} este constanta de disociere a fenolftaleinei, iar din relațiile de mai sus rezultă:

$$[Ch] = K([L] \text{ și } \frac{[H^+][Ch^-]}{[L]} = K_{Ch} \cdot K = K_{HI}$$

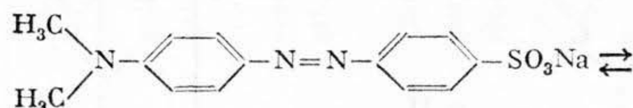
K_{HI} este constanta aparentă de disociere a indicatorului. Fenolftaleina este de fapt un acid bibazic, ionul bivalent fiind colorat, iar constantele aparente de disociere sînt:

$$K_1 = 1{,}15 \cdot 10^{-9} \text{ și } K_2 = 2{,}8 \cdot 10^{-10}.$$

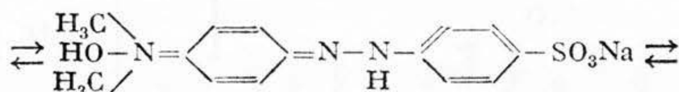


Faptul că fenolftaleina aflată în soluție se poate decolora sub acțiunea unei concentrații mai mari de NaOH, se poate explică prin aceea că, forma sa ionogenă, sub influența bazei, se transformă cu încetul într-o combinație nechinoidică de formă carbinolică, incoloră (formula alăturată).

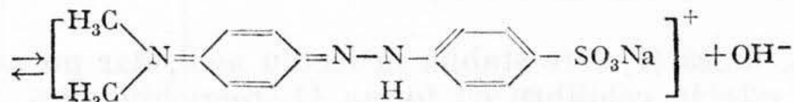
La indicatorii bazici se constată aceleași fenomene corespunzătoare teoriei cromofore. De exemplu, în cazul metiloranjului (dimetilaminoazobenzensulfonat de sodiu), forma normală sau pseudobaza (forma „azo"), galben-portocalie, trece în *forma bazo* (forma chinoidică) roșie, astfel:



Pseudobaza (forma „azo") galben-portocalie

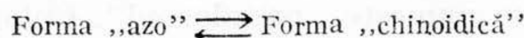


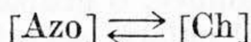
Forma bazo (chinoidică) roșie



Cationul indicatorului (roșu)

Virajul metiloranjului este determinat de echilibrul următor:





de unde:

$$\frac{[Ch]}{[Azo]} = K, \qquad Ch = Ch^+ + OH^-$$

$$\frac{[Ch^+][OH^-]}{[Ch]} = K_{Ch} \text{ (constanta adevărată de disociere)}$$

sau

$$\frac{[Ch^+][OH^-]}{[Azo]} = K_{Ch} \cdot K = K_{IOH},$$

adică constanta aparentă, K_{IOH}, de disociere a indicatorului bazic.

Deosebirea dintre concepţia lui Ostwald şi concepţia cromoforă constă în aceea că după teoria cromoforă, indicatorul nedisociat şi ionul său au structură chimică diferită.

Ţinînd seama de cele două teorii, a lui Ostwald şi a lui Hantsch, J.M. Kolthoff propune următoarea definiţie pentru indicatorii acido-bazici coloraţi :

Indicatorii sînt (aparent) acizi slabi sau baze slabe a căror formă ionogenă sau aci- (respectiv bazo-) posedă o culoare şi o structură diferită de a combinaţiei normale (pseudo-).

Definiţia lui Kolthoff păstrează avantajele teoriei lui Ostwald privind prezentarea cantitativă a virajului şi cuprinde şi modul de explicare a funcţionării indicatorilor.

În general, virajul indicatorilor este o reacţie înceată, echilibrul între forma normală şi cea ionogenă se poate stabili repede sau, în unele cazuri, destul de încet.

III.2.4.3. Alegerea indicatorului. La neutralizarea unui acid se adaugă atîta bază pînă cînd tot acidul este transformat în sare. Pe curba de neutralizare, la punctul de echivalenţă, pH-ul soluţiei înregistrează un salt, care este cu atît mai mare cu cît acidul, respectiv baza, sînt electroliţi tari. De exemplu, titrînd un acid tare 0,1 n cu o bază tare, pentru un foarte mic exces de bază, la echivalenţă pH-ul soluţiei titrate sare de la $pH \approx 4$ pînă la $pH \approx 10$, iar reacţia neutră este la pH = 7. În acest caz, punctul de echivalenţă poate fi indicat tot atît de bine cu indicatori care au domeniul de viraj fie în mediul acid, fie în mediul alcalin. Deci toţi indicatorii cu domeniile de viraj cuprinse între aceste limite largi, de la metiloranj (pH = 3,1—4,4) pînă la fenolftaleină (pH = 8—10) (v. tabela 10).

La titrarea unui acid tare 0,01 n cu o bază tare, pH-ul saltă de la 5 la 9, deci pentru marcarea echivalenţei se vor putea folosi mai puţini indicatori, numai aceia care au domeniul de viraj cuprins între aceste limite, de la roşu de metil pînă la albastru de timol (tabela 10). În cazul soluţiilor 0,001 n de acizi tari titraţi cu baze tari, saltul pH-ului va fi de la 6 la 8 şi se vor putea folosi numai indicatorii : albastru de bromtimol pînă la roşu neutral (v. tabela 10).

Dacă se titrează un acid slab cu o bază tare, punctul de echivalenţă se va marca în mediu alcalin, iar dacă se titrează o bază slabă cu un acid tare, punctul de echivalenţă cade în domeniul acid. De aceea, cînd se cere o determinare cît mai exactă posibil, alegerea indicatorului este deosebit de importantă. Această alegere depinde de limitele între care saltă valoarea pH-ului la echivalenţă. Cu alte cuvinte, depinde de mărimea raportului $\Delta pH/\Delta\%$ la echivalenţă. Dacă valoarea acestui raport este mare, pentru titrarea respectivă se pot utiliza mulţi indicatori. Cu cît raportul $\Delta pH/\Delta\%$ la echivalenţă este mai mic, se vor putea utiliza un număr restrîns de indicatori.

De exemplu, la titrarea acidului acetic 0,1 n cu NaOH (v. tabela 9), saltul pH-ului la echivalenţă va fi în domeniul alcalin de la pH = 7,75 la 10. Pentru a efectua titrarea cu o exactitate de 0,1%, indicatorii utilizabili vor fi: albastru de timol, fenolftaleină sau timolftaleină.

Pentru titrarea unei soluţii de amoniac 0,1 n cu un acid tare, cu exactitate de 0,1%, saltul pH-ului fiind 4,0 ... 6,46, indicatorii utilizabili vor fi : metiloranj, roşu de metil sau purpură de bromcrezol.

III.2.4.4. Soluții tampon. Titrarea acizilor slabi cu baze slabe nu se poate efectua decît folosind o *soluție de comparație*. Aceasta din cauză că la *titrarea unui acid slab cu o bază slabă*, cînd se ajunge la echivalență pH-ul are o valoare foarte apropiată de 7. De exemplu, la titrarea unei soluții 0,1 n de acid acetic cu amoniac, la echivalență pH = 6,96 – 7,04 și nu există nici un indicator care să vireze într-un interval de pH atît de restrîns. Totuși titrarea se poate executa dacă se face aparte o soluție cu pH corespunzînd momentului de echivalență adică un pH egal cu *exponentul de titrare* a soluției de analizat. La această soluție se adaugă aceeași cantitate de indicator ca și la proba care se titrează. Acum se continuă titrarea, cu atenție, pînă ce culoarea soluției de analizat devine identică cu aceea a soluției de comparat.

Exponentul de titrare a soluției de cercetat se calculează cu ajutorul relațiilor indicate în paragrafele precedente pentru calcularea $[H^+]$ în funcție de constantele K_{HA} și K_{BOH} respective și de concentrația c a acidului sau bazei de titrat.

Soluțiile de comparație cu un pH anumit, numite *soluții tampon*, sînt de obicei amestecuri echimolare de acizi slabi cu sărurile lor alcaline, sau alte amestecuri, al căror pH este foarte puțin sensibil la diluare sau la adaos de mici cantități de acizi sau baze. De exemplu, dacă la o soluție de acid acetic — acetat de sodiu, în care concentrația $CH_3 \cdot COOH$ este aceeași cu a $CH_3 \cdot COONa$ și egală cu 0,1 mol/l, iar pH = 4,73, se adaugă 0,01 mol HCl, pH-ul devine 4,64, deci ΔpH = 0,09. Dacă în loc de HCl se adaugă 0,01 mol/l NaOH, pH-ul devine 4,82, respectiv ΔpH = 0,09.

Puterea de tamponare a unui amestec este maximă atunci cînd acidul slab și sarea lui sînt luate în concentrații egale. În acest caz raportul $[HA]/[A^-] = 1$ și pH egal cu pK_{HA}.

La titrările prin comparație se va alege acel indicator la care, mijlocul domeniului său de viraj corespunde cu exponentul de titrare a soluției. În general, *domeniul de tamponare* are $pH = pK_{HA} \pm 1$.

Pentru prepararea soluțiilor tampon se întrebuințează o serie de *soluții standard*, cu pH anumit, a cărui valoare se determină potențiometric cu electrodul de hidrogen. Există tabele în care sînt date proporțiile diferitelor amestecuri (soluții tampon) și pH-ul corespunzător. Amestecurile utilizate de obicei și care acoperă întreaga scară de pH, sînt cele indicate în tabela 11.

Soluțiile tampon servesc și pentru determinarea colorimetrică a pH-ului unei soluții etc.

Tabela 11

Amestecurile pentru obținerea soluțiilor tampon și limitele de pH

Amestec	pH
Citrat disodic 0,1 m + HCl 0,1 m	1,04 – 4,96
Acid acetic 0,2 m + acetat de sodiu 0,2 m	3,6 – 5,6
Acid citric 0,1 m + Na_2HPO_4 0,2 m	5,0 – 8,0
Acid boric 0,1 m în KCl 0,1 m + NaOH 0,1 m	7,0 – 10,0
Hidroxid de amoniu 0,2 m + NH_4Cl 0,2 m	8,0 – 10,0
Glicocol 0,1 m în NaCl 0,1 m + NaOH 0,1 m	9,0 – 13,0

III.2.4.5. Indicatori amestecați. Titrări pînă la un exponent de titrare determinat (impus) sau titrarea acizilor slabi cu baze slabe și invers se pot realiza fără a recurge la soluții de comparație (soluții tampon), utilizînd un amestec de indicatori potrivit ales. Amestecurile de indicatori virează brusc la un anumit pH, cu schimbare de culoare bine diferențiată.

Pentru acest scop se amestecă doi indicatori care virează fiecare în parte aproape la același pH. Mai departe dăm cîteva amestecuri de indicatori.

1. *Metiloranj—indigo carmin.* Se amestecă o parte metiloranj soluție 0,1% în apă, cu o parte indigo carmin, soluție 0,25% în apă. Virează net la pH = 4,1. Soluția acidă este violetă, cea alcalină, verde. Un bun indicator pentru titrări la lumină artificială.

2. *Albastru de bromcrezol — roșu de metil.* 3 părți albastru de bromcrezol, soluție 0,1% în alcool, se amestecă cu o parte de roșu de metil, soluție 0,2% în alcool. pH = 5,1. Virează foarte net de la roșu la verde.

3. *Purpură de bromcrezol — albastru de bromtimol.* Se amestecă în părți egale soluții 0,1% în apă din cei doi indicatori. pH = 6,7. La pH = = 6,2 soluția este galbenă-violetă, la 6,6 violetă și la 6,8 albastru-violetă.

4. *Roșu de metil — albastru de metilen.* Amestec în părți egale din soluții 0,1% în alcool. pH = 7 ; virează de la albastru-violet la verde. Indicator foarte potrivit pentru titrarea acizilor slabi cu baze slabe fără soluții de comparație.

5. *Roșu de crezol — albastru de timol.* Se amestecă o parte din soluția de roșu de crezol-Na, 0,1% în apă, cu 3 părți albastru de timol-Na, soluție 0,1% în apă. pH = 8,3 ; virează de la galben la violet (la pH = 8,2 este roz, la 8,4 net violet).

6. *Albastru de timol — fenolftaleină.* O parte de albastru de timol, 0,1% în alcool de 50%, se amestecă cu 3 părți fenolftaleină, 0,1% în alcool 50%. pH = 9. Virează de la galben, peste verde, la violet curat.

7. *Fenolftaleină — alfa-naftolftaleină.* Se amestecă 2 părți fenolftaleină cu o parte alfa-naftolftaleină, ambii în soluții de 0,1% în alcool de 50%. pH = 9,7. Viraj de la slab roz, peste verde, la violet curat. Acest amestec de indicatori este potrivit pentru titrarea acidului fosforic ca acid bibazic (fosfat secundar).

8. *Fenolftaleină — timolftaleină.* Se amestecă în părți egale, soluțiile 0,1% în alcool ale celor doi indicatori. pH=9,9. Virează de la incolor, peste roz, la violet.

Soluțiile indicatorilor amestecați se păstrează în sticle brune, la întuneric.

III.2.4.6. Factorii care influențează virajul indicatorilor. Se iau în considerare următorii factori :

Influența temperaturii. Pe măsură ce temperatura crește, intervalul de viraj al unui indicator se deplasează. Deplasarea virajului are loc spre domeniul mai acid, mai mult în cazul indicatorilor bazici decît în cazul indicatorilor acizi, așa după cum se poate observa din tabela 12.

La temperaturi mai ridicate, sensibilitatea indicatorilor bazici se micșorează mult, în timp ce sensibilitatea indicatorilor acizi, față de concentrația ionilor [H^+], rămîne aproape constantă de la temperatura camerei pînă la temperatura de fierbere a soluției.

Pentru a evita eroarea de temperatură a indicatorilor, la titrările care necesită încălzire sau fierbere, se va continua și desăvîrși titrarea numai după răcirea soluției la temperatura camerei.

Tabela 12

Domeniul de viraj al unor indicatori la 18° și la 100°

Indicatorul	Domeniul la 18°	Domeniul la 100°
Tropeolină OO (B)	1,3–3,2	0,8–2,2
Albastru de timol (A)	1,2–2,8	1,2–2,6
Galben de dimetil (B)	2,9–4,0	2,3–3,5
Albastru de bromfenol (A)	3,0–4,0	3,0–4,5
Metiloranj (B)	3,1–4,4	2,5–3,7
Verde de bromcrezol (A)	4,0–5,6	4,0–5,6
Roșu de metil (A)	4,4–6,2	4,0–6,0
Purpură de bromcrezol (A)	5,2–6,8	5,4–6,8
Albastru de bromtimol (A)	6,0–7,6	6,2–7,8
Roșu de crezol (A)	7,2–8,8	7,6–8,8
Fenolftaleină (A)	8,2–10,0	8,0–9,2
Timolftaleină (A)	9,4–10,6	8,9–9,6
Nitramin (B)	11,0–13,0	9,0–10,5

Influența solventului. Solvenții neapoși (de ex. alcoolul etc.) influențează asupra sensibilității și mărimii intervalului de viraj. De exemplu, adaosul de alcool micșorează constanta dielectrică a soluției și modifică disocierea electroliților din soluție, micșorîndu-se constantele lor de disociere. În aceste condiții, la variația concentrației ionilor de H^+, sînt mai sensibili indicatorii acizi decît cei bazici. Totodată alcoolul modifică și nuanța de culoare a formei acide sau a celei bazice. Astfel, fenolftaleina are o nuanță violacee în soluție alcoolică bazică.

Acțiunea concentrației indicatorilor. Creșterea concentrației indicatorilor, mai ales a celor unicolori (fenolftaleina, *p*-nitrofenolul, nitramina etc.), mărește intensitatea culorii lor de viraj. La indicatorii bicolori, această influență a concentrației depinde de solubilitatea celor două forme și de raportul culorilor lor de aciditate și alcalinitate.

Prezența sărurilor neutre acționează asupra constantei de disociere a indicatorului, influență care se poate elimina folosind soluții de comparație cu același conținut de sare neutră ca și proba de titrat.

În practica titrărilor trebuie să se țină seamă și de această influență pe lîngă celelalte cauze de erori (v.p. 133, 142).

III.3. Analize de neutralizare

În practica analizei de neutralizare se aplică metode de dozare a acizilor și a substanțelor cu reacție acidă prin titrare, pînă la echivalență, cu soluții de bază de concentrația cunoscută, în prezența unui indicator potrivit ales (*acidimetrie*).

La fel, substanțele alcaline se titrează exact cu o soluție de acid de concentrație cunoscută (*alcalimetrie*).

În ambele grupe de metode de neutralizare se întrebuinţează soluţii de baze, respectiv de acizi, cu titrul cunoscut, constituind *soluţiile titrante* sau *soluţii reactiv*.

În mod obişnuit, în laboratoare, mai ales în cele industriale, se prepară cantităţi mari de anumite soluţii titrante, aşa-numitele soluţii titrante de rezervă, de concentraţie 1 n sau 0,1 n.

În analiza tehnică, titrările cu soluţii normale necesitînd cîntăriri mai mari de substanţe, eventualele erori de cîntărire se micşorează mult, iar virajul indicatorilor este intens.

Pentru lucrări de laborator se pot folosi soluţii 0,1. . .0,01 n preparate prin diluarea soluţiilor normale, controlîndu-se titrul soluţiilor diluate.

Pentru metodele alcalimetrice, ca soluţie titrantă de rezervă, cea mai mult folosită este soluţia de HCl 1 n sau 0,1 n. Mai rar se utilizează soluţii titrante de H_2SO_4 sau $HClO_4$ şi uneori soluţii de acid oxalic.

Pentru titrările la cald, sau cînd substanţa de analizat trebuie să fiarbă oarecare timp cu acid, se foloseşte soluţie de H_2SO_4. Dar şi în acest caz se poate folosi tot aşa de bine şi soluţie de HCl 0,1 n.

Pentru metodele acidimetrice, ca soluţie titrantă de rezervă, cea mai des folosită este soluţia de NaOH. Mai rar se întrebuinţează soluţii titrante de KOH, de $Ba(OH)_2$ şi uneori de Na_2CO_3.

III.3.1. Substanţe etalon

Pentru titrarea soluţiilor de rezervă, acizi sau baze, se folosesc *substanţe etalon* sau *titrimetrice*.

a. La stabilirea titrului soluţiilor acide se utilizează următoarele substanţe etalon:

Carbonatul de sodiu, Na_2CO_3, cu masă echivalentă 52,99. Este puţin higroscopic. Se recomandă titrarea pînă la acid carbonic (2 echivalenţi), în prezenţă de metiloranj.

Carbonatul de sodiu anhidru pur se poate obţine din carbonat acid de sodiu pur prin încălzire timp de o oră, la 270—300°, fiind agitat de cîteva ori cu un fir de platină. Se răceşte în exsicator, se cîntăreşte şi se repetă încălzirea pînă la greutate constantă.

Carbonatul acid de potasiu, $KHCO_3$, cu masă echivalentă 100,12. Nu este higroscopic.

Pentru obţinerea $KHCO_3$ pur, se dizolvă produsul comercial 200 g în 250 cm³ apă distilată, se încălzeşte la 65—70° barbotîndu-se CO_2. Se filtrează la cald, iar soluţia filtrată se încălzeşte din nou, trecînd CO_2, pînă ce cristalele ce s-au separat se dizolvă. Se răceşte sub 15°, trecînd în continuare CO_2. Cristalele separate prin răcire se filtrează la trompă, se spală de două ori cu apă distilată şi se usucă în aer. Cînd substanţa este aproape uscată, se pulverizează şi se usucă pînă la pondere constantă în exsicator cu H_2SO_4 conc. şi atmosferă de CO_2, deoarece $KHCO_3$ umed pierde CO_2.

Oxalatul de sodiu, $Na_2C_2O_4$, cu masă echivalentă 67,002; se utilizează numai după ce se descompune, prin încălzire pînă la topire, în $Na_2CO_3 + CO$.

Oxalatul de sodiu pur se obţine din cel comercial prin recristalizare: substanţa se dizolvă într-un volum mic de apă, se alcalinizează cu puţin

NaOH și se lasă în repaus pînă ce se depun compușii insolubili (ex. CaC_2O_4). Soluția se filtrează și lichidul clar se evaporă pînă la o zecime din volumul inițial. La răcire se depun cristalele de $Na_2C_2O_4$, care se separă prin filtrare, se pulverizează și se spală de cîteva ori cu cîte puțină apă, pînă ce apa de spălare este neutră față de fenolftaleină și nu mai conține ioni SO_4^{2-}. Oxalatul se usucă la 240—250°, rezultînd produsul anhidru care se păstrează în borcane de sticlă bine astupate cu dop șlefuit.

Boraxul, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, cu masă echivalentă 190,68. Pentru purificare, produsul comercial se recristalizează de 2—3 ori din apă, se filtrează și se usucă în exsicator pe $CaCl_2$ anhidră. Boraxul are o masă echivalentă mai mare, iar, la titrare, punctul de viraj se observă mai ușor decît la carbonatul de sodiu.

b. Pentru stabilirea titrului soluțiilor bazice se pot folosi următoarele substanțe etalon:

Acidul oxalic, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, cu masă echivalentă 63,035; indicatori: fenolftaleina sau albastru de timol. Pentru purificare se dizolvă la cald 100 g acid oxalic în 100 cm³ apă distilată și se filtrează pe o pîlnie încălzită. Se răcește soluția cu gheață, sub agitare, pînă la 10°. Cristalele depuse se filtrează, se spală de 3 ori cu apă rece de 5° și se suge bine la trompă. Cristalele se usucă între hîrtii de filtru, apoi în aer și la urmă în vid într-un exsicator fără deshidratant, pentru ca acidul oxalic să nu piardă apa de cristalizare.

Acidul orto-clor-benzoic, $C_6H_4ClCOOH$, cu masă echivalentă 156,567; se purifică prin sublimare. A fost introdus ca titrosubstanță (pentru baze) în 1942 de I.G. Murgulescu și V. Alexa.

Proba de 0,3—0,6 g acid ortoclorbenzoic se dizolvă în aprox. 12 cm³ alcool, se diluează cu cca. 20 cm³ apă distilată și se titrează cu soluție 0,1 n NaOH în prezență de roșu de metil pînă aproape de neutralizare, se fierbe pentru a îndepărta CO_2, se răcește și se continuă titrarea pînă la virajul indicatorului.

Ftalatul acid de potasiu, $C_6H_4(COOH)(COOK)$, cu masă echivalentă 204,23; reacția de neutralizare fiind:



$$C_6H_4(COOH)(COO^-) + OH^- = C_6H_4(COO^-)_2 + H_2O$$

Biftalatul de potasiu nu este higroscopic și se recomandă pentru titrarea $Ba(OH)_2$. Proba cîntărită se dizolvă în 75 cm³ apă caldă (40—50°) și se titrează la cald, folosind ca indicator fenolftaleina.

Titrosubstanțele menționate se găsesc în comerț de puritate p.a. și se pot folosi ca atare. Dacă avem titrosubstanțe negarantate privind puritatea lor, atunci ele trebuie să fie purificate așa cum s-a arătat mai înainte.

III.3.1.1. Prepararea și titrarea soluțiilor 1 n și 0,1 n de acid clorhidric (acid sulfuric). Acidul clorhidric, de masă echivalentă 36,465, se găsește în comerț în stare pură cu densitate de 1,19 și concentrație de aprox. 12 moli. Dacă este necesar se distilă soluția concentrată prinzîndu-se distilatul într-un volum mic de apă bidistilată fiartă.

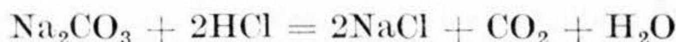
Pentru prepararea unei soluții de HCl 1 n, se determină densitatea acidului concentrat. În tabele se găsește cantitatea corespunzătoare în grame HCl la litru și se calculează cîți cm³ sînt necesari pentru a obține prin diluare acidul de concentrație dorită.

De exemplu, densitatea măsurată este 1,19 g/cm³; din tabele se citește conținutul de 443,1 HCl/l. Pentru a obține 10 l soluție 1 n HCl, trebuie $36{,}465 \times 10 = 364{,}65$ g HCl, deci se vor măsura:

$$x = \frac{364{,}65 \times 1\,000}{443{,}1} = 822{,}96 \text{ cm}^3.$$

Această cantitate de acid concentrat se diluează la 10 l, se agită bine pentru omogenizare și se determină titrul.

Pentru determinarea titrului, se cîntăresc la balanță analitică 3–4 probe a 0,5–1,0 g de Na_2CO_3 (sau altă titrosubstanță alcalină). Fiecare probă se introduce în cîte un flacon conic de aprox. 250 cm³, se dizolvă în 40–50 cm³ apă distilată, se adaugă 2–3 picături soluție de metiloranj și se titrează încet, cu soluția de HCl preparată, pînă la virajul indicatorului, de la culoarea galbenă la portocalie. Se încălzește la fierbere 2 minute pentru a îndepărta CO_2, se răcește și se continuă titrarea pînă la viraj. Se observă să nu se producă pierderi prin stropire, în urma degajării CO_2. Calculele se fac pe baza reacției de neutralizare:



$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

de unde rezultă că:

$$a \cdot 36{,}465 = n \cdot T \cdot 53{,}002,$$

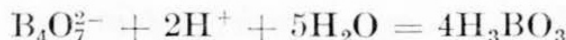
deci

$$T_{HCl} = \frac{a \cdot 36{,}465,}{n \cdot 53{,}002},$$

în care a sînt grame carbonat cîntărit, iar n este numărul de mililitri din soluția de HCl cu care s-a titrat.

Dacă se folosește *oxalatul de sodiu* ca substanță etalon, se procedează astfel: se cîntărește o probă de $Na_2C_2O_4$ într-un creuzet de platină cu capac, se încălzește cu grijă la 330–350°, fie cu o flacără oxidantă, fie într-un bloc de încălzire (fig. 41), timp de 20–30 minute. Prin descompunerea oxalatului rezultă Na_2CO_3, care, după răcire, se dizolvă în apă, spălînd cantitativ creuzetul și se titrează cu HCl.

Cînd se utilizează ca titrosubstanță *borax*, se adaugă ca indicator roșu de metil. Reacția care are loc este:



$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O = 4H_3BO_3$$

iar

$$T_{HCl} = \frac{a \cdot 36{,}465}{n \cdot 190{,}72}.$$

Se folosește o soluție de comparație cu aceeași cantitate de acid boric și de NaCl, cît și acelea care rezultă prin titrare. Se adaugă același număr de picături de indicator ca și în probă.

III.3.1.2. Prepararea și titrarea soluțiilor de 0,1 n NaOH fără carbonat. Utilizînd bastoane sau pastile de NaOH (KOH) puriss, găsite în comerț, se poate obține o soluție de NaOH (KOH) fără carbonat, procedînd astfel : se cîntăresc cu balanța de mînă 5—6 g NaOH (KOH), se clătesc repede de 2—3 ori cu apă distilată, pentru a solvi și îndepărta astfel pojghița de carbonat de la suprafață și se dizolvă într-un litru de apă bidistilată proaspăt fiartă. Solvirea cu apă se face într-o sticlă prevăzută cu o biuretă automată (fig. 50). Înainte de solvire, prin sticla cu biuretă se trece, oarecare timp, un curent de aer lipsit de CO_2. Contactul cu aerul se face prin tuburi cu calce sodată ($CaO + NaOH$), care reține CO_2. Aceste tuburi sînt montate atît după para de cauciuc cu care se pompează aerul, cît și acela prin care intră aerul în biuretă, cînd aceasta se golește în timpul titrării.

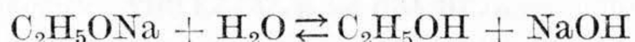
După omogenizarea soluției și răcirea ei la temperatura camerei, se stabilește titrul.

Pentru a obține însă o soluție de NaOH, complet lipsită de carbonat, se prepară prin solvire de sodiu metalic în alcool fierbinte, cînd are loc reacția



$$2C_2H_5OH + 2Na = 2C_2H_5ONa + H_2$$

La alcoolatul de sodiu astfel format se adaugă apă distilată proaspăt fiartă (fără CO_2), prin hidroliză se formează hidroxid de sodiu :



$$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + NaOH$$

Se îndepărtează alcoolul prin distilare la 80—90°, iar soluția apoasă de NaOH rămasă se trece în sticla de rezervă cu biuretă automată. Se adaugă apă distilată proaspăt fiartă, pînă se obține normalitatea aproximativă dorită și apoi se stabilește titrul.

Pentru stabilirea titrului soluției de NaOH se pot folosi ca titrosubstanțe, acid oxalic, acid ortoclorbenzoic etc. (v.p. 168). De exemplu, se cîntăresc 3—4 probe a 0,2—0,3 g acid oxalic, se introduc în flacoane conice (200 ml) și se dizolvă în cîte 30—40 cm³ apă distilată proaspăt fiartă. Se titrează la rece cu soluția de NaOH liberă de carbonat, în prezență de fenolftaleină, pînă la culoare roz, apoi se încălzește la fierbere, se răcește și se continuă titrarea pînă la culoare roză persistentă.

Cînd se titrează la rece și după 1—2 minute culoarea roză a indicatorului dispare, se datorește faptului că hidroxidul a fost carbonatat. CO_2 format în reacția de neutralizare se hidratează cu viteză mai redusă ($CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$) și acidul carbonic rezultat decolorează indicatorul puțin mai tîrziu.

Pentru calcul se ține seama că un echivalent de acid oxalic neutralizează un echivalent de hidroxid. Notînd cu a g acid oxalic cîntărit și cu n numărul de mililitri din soluția de NaOH folosiți pentru neutralizare, rezultă că :

$$a \cdot 40{,}005 = n \cdot T \cdot 63{,}034,$$

de unde

$$T_{NaOH} = \frac{a \cdot 40{,}005}{n \cdot 63{,}034}.$$

III.3.1.3. Prepararea unei soluții 0,1 n de $Ba(OH)_2$. Pentru a obține o soluție de $Ba(OH)_2$ lipsită de carbonat se dizolvă, de exemplu, 20 g de hidroxid de bariu cristalizat într-un litru de apă distilată și se agită energic. Se lasă cîtva timp în repaus, pentru a se depune $BaCO_3$ ce eventual ar fi prezent. Soluția limpede se sifonează cu atenție în sticla unei biurete automate, lipsită de CO_2. Se stabilește titrul soluției de $Ba(OH)_2$ folosind ca substanță etalon, biftalat de potasiu sau acid ortoclorbenzoic, mult mai potrivite decît acidul oxalic, care poate fi inclus în oxalatul de bariu precipitat, determinînd erori.

III.3.1.4. Corespondența dintr-o soluție 0,1 n NaOH și o soluție 0,1 n HCl titrate. Cu ajutorul unei biurete se măsoară în vase conice 3—4 probe a cîte 30—40 ml din soluția titrată de 0,1 n NaOH. Se adaugă cîte 3—4 picături de fenolftaleină și se titrează fiecare probă cu o soluție de 0,1 n HCl cu titrul cunoscut, pînă la dispariția culorii roz a indicatorului. Apoi se adaugă 1—2 picături din soluția de metiloranj și se titrează cu acid mai departe pînă la culoarea roșie-portocalie. Dacă se adaugă indicator mixt (metiloranj — indigo carmin), virajul are loc de la verde la violet.

Prin această titrare se controlează totodată și titrul soluției de NaOH. Pentru calcul, se notează : cu V cm³ volumul soluției 0,1 n HCl, utilizat la titrare în prezență de fenolftaleină ; cu V_1 cm³ volumul de HCl total utilizat pînă la finele titrării în prezența metiloranjului ; cu V_2 cm³ volumul soluției 0,1 n NaOH luat pentru titrare și fiind cunoscut f_1 factorul soluției de 0,1 n HCl. Atunci factorul f al soluției de NaOH se calculează astfel :

$$f = \frac{Vf_1}{V_2} \quad \text{în prezență de fenolftaleină}$$

și

$$f = \frac{V_1 f_1}{V_2} \quad \text{în prezență de metiloranj.}$$

Dacă există diferență între cei doi factori calculați așa, rezultă că NaOH este impurificat cu Na_2CO_3. Se admite o diferență de cel mult 0,3—0,4%.

În cazul cînd se folosește fenolftaleina ca indicator, este recomandabil să se titreze soluția acidă cu soluția bazică. Astfel se poate observa mai ușor apariția culorii roz decît dispariția ei.

III.3.2. Dozări acidimetrice și alcalimetrice

Curbele de neutralizare (v.p. 153u.) arată variația concentrației $[H^+]$ pe măsura înaintării titrării, interesînd în special momentul echivalenței pus în evidență cu ajutorul unui indicator. Indicatorul se alege ținînd seamă de natura și concentrația acidului (bazei) care se neutralizează.

Dacă soluția de titrat este de aceeași concentrație cu reactivul titrant, în cazul neutralizării acizilor tari, la folosirea metiloranjului ca indicator (viraj la pH = 3,1—4), rezultatele vor fi afectate de erori în minus (de ex. —0,02% pentru soluții 1 n, —0,2% pentru soluții 0,1 n sau —2% pentru soluții 0,01 n). Dacă titrarea se face în prezență de fenolftaleină (viraj la pH = 8—10), rezultatele vor fi mai mari, respectiv cu +0,002%, +0,02% și +0,2%. Deci pentru titrarea soluțiilor de acizi tari

0,01 n este mai potrivit să se folosească fenolftaleina ca indicator și nu metiloranjul.

III.3.2.1. Titrarea acizilor tari cu baze tari. În cazul acizilor concentrați de concentrație necunoscută, se măsoară mai întîi densitatea lor și cu ajutorul tabelelor corespunzătoare ne putem orienta asupra cantității ce trebuie măsurată pentru diluare și analiză.

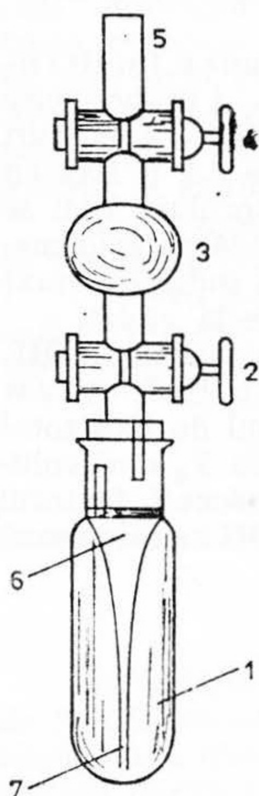


Fig.55. — Pipetă pentru cîntărirea acizilor concentrați.

Acizii conc. se măsoară prin cîntărirea în fiole corespunzătoare pentru a se evita pierderile prin volatilizare în special la acizii fumans. Pentru cîntărire se procedează astfel: tubul de protecție *1* (fig. 55) se umectează cu 0,5 ml apă distilată și se cîntărește împreună cu pipeta, după care tubul *1* se îndepărtează. Se menține robinetul *2* închis și se deschide robinetul *4*. Se micșorează presiunea din bula *3*, aspirînd prin tubul alungit *5* și se închide robinetul *4*. Acum se introduce vîrful *7* al pipetei uscate, în acidul fumans de analizat. Se deschide robinetul *2* și, datorită depresiunii existente în bula *3*, acidul se ridică în partea de jos a tubului lărgit *6* al pipetei, pînă la 1/2—3/4 din înălțimea sa și se închide robinetul *2*. Nu se lasă ca acidul să ajungă pînă la robinet. Se șterge cu hîrtie de filtru vîrful pipetei de acidul ce aderă în exterior, se introduce pipeta în tubul de protecție *1* și totul se cîntărește. Prin diferență se obține greutatea acidului (0,5—1,0 g). După cîntărire se introduce vîrful pipetei *7* în cca. 100 ml apă distilată ce se află într-un pahar. Se deschide întîi robinetul *4*, apoi *2*, iar acidul curge în apa din pahar fără pierderi. Restul de acid rămas pe pereții pipetei se spală cu apă suflînd cu piseta, începînd cu partea de sus *5* a pipetei. Se spală și vîrful pipetei în exterior apoi și tubul de protecție în interior.

În aceste condiții titrarea acidului sulfuric se face în prezență de roșu de metil, care virează foarte net la concentrația acidului 0,1 n. Se recomandă și fierberea soluției pentru a îndepărta CO_2, puțin înainte de virajul indicatorului.

III.3.2.2. Titrarea bazelor tari cu acizi tari. În mod asemănător se procedează la titrarea bazelor tari cu acizi tari, folosind în general HCl de normalitate și titru cunoscut. Concentrația soluțiilor de baze se potrivește ca să fie aproximativ egală cu cea a acidului. Pentru a evita absorbția de apă și de CO_2, cînd tărirea hidroxizilor alcalini solizi se face în fiole de cîntărit bine închise cu dop rodat. Dacă nu se cere în mod expres determinarea carbonatului prezent, el se determină împreună ca hidroxidul și *alcalinitatea totală* obținută se exprimă numai ca hidroxid. Dacă la titrare se folosesc ca indicatori fenolftaleina sau roșul de metil etc. acidosensibili, se alungă CO_2 prin fierbere puțin înainte de echivalență și se termină titrarea după ce soluția s-a răcit. Pentru dozarea bazelor tari se poate aplica și *titrarea inversă* astfel: la soluția de analizat se adaugă un volum cunoscut de acid reactiv, în exces, se încălzește la fierbere și, după răcire, excesul de acid se titrează cu o soluție de NaOH cu titrul cunoscut (corespondență cunoscută). Numărul de cm^3 de NaOH

se scade din volumul total de HCl adăugat și se obține numărul de cm^3 de HCl 0,1 n consumați pentru neutralizarea hidroxidului de sodiu din proba de analizat.

De exemplu, *să se determine alcalinitatea totală a sodei caustice* comerciale : Se cîntărește exact, în fiolă de cîntărire cu dop șlefuit, *a* g sodă caustică, se dizolvă în apă și se aduce la 1 l în balon cotat și se omogenizează. Se ia 50 cm^3 din această soluție și se titrează la rece cu o soluție 0,1 n HCl, în prezență de metiloranj.

Conținutul în procente de NaOH se calculează prin relația :

$$NaOH\,\% = \frac{b \cdot 1\,000 \cdot 40{,}005}{a \cdot v \cdot 10\,000} = \frac{b \cdot 4{,}0005}{a \cdot v},$$

b = număr de cm^3 HCl exact 0,1 n, întrebuințat pentru neutralizarea volumului $v\,(=50\ cm^3)$ din soluția de sodă caustică ce conține *a* g sodă caustică în 1 000 cm^3.

Prin titrare indirectă, se tratează proba cu un exces de HCl 0,1 n, se fierbe puțin, se adaugă fenolftaleină și se titrează soluția fierbinte cu NaOH 0,1 n, pînă la culoarea roză a indicatorului.

III.3.2.3. Titrarea acizilor slabi cu baze tari. În cazul neutralizării acizilor slabi cu baze tari, echivalența nu mai coincide cu neutralitatea (v. III.2.3.2., fig. 53, tabela 13), deplasîndu-se în domeniul alcalin, iar saltul de pH la echivalență este cu atît mai mic cu cît constanta de disociere a acidului este și ea mai mică. Se vor folosi indicatori cît mai acidosensibili, întrebuințîndu-se și o soluție de comparație de aceeași compoziție ca și proba de titrat, în momentul echivalenței.

Tabela 13

Valorile pH-ului în jurul punctului de echivalență la titrarea acizilor slabi, în concentrații diferite, cu NaOH de aceeași concentrație

K_{HA}	1 n			0,1 n			0,01 n		
	99,9%	100%	100,1%	99,9%	100%	100,1%	99,9%	100%	100,1%
10^{-3}	6,00	8,35	10,70	6,00	7,85	9,72	6,00	7,35	8,71
10^{-4}	7,00	8,85	10,70	7,00	8,35	9,72	7,00	7,85	8,71
10^{-5}	8,00	9,35	10,70	8,00	8,85	9,72	8,00	8,35	8,71
10^{-6}	9,00	9,85	10,70	8,89	9,35	9,72	8,58	8,85	8,92
10^{-7}	10,00	10,35	10,70	9,71	9,85	9,99	9,30	9,35	9,40
10^{-8}	10,70	10,85	11,00	10,30	10,35	10,40	9,84	9,85	9,86
10^{-9}	11,30	11,35	11,40	10,84	10,85	10,86	10,35	10,35	10,35

În consecință, la titrarea acizilor slabi, 1 n, cu $K \geqslant 10^{-6}$, se va folosi ca indicator fenolftaleina ; pentru acizii 1 n cu $K = 10^{-6}...10^{-8}$ se va folosi timolftaleina, iar pentru acizii și mai slabi, $K = 10^{-8}...10^{-10}$, cum sînt : acidul boric, $K \cong 5 \cdot 10^{-10}$, acidul cianhidric, $K = 7 \cdot 10^{-10}$ sau fenolul cu $K = 2 \cdot 10^{-10}$, se vor folosi soluții de comparație, care conțin sarea de sodiu a acizilor respectivi.

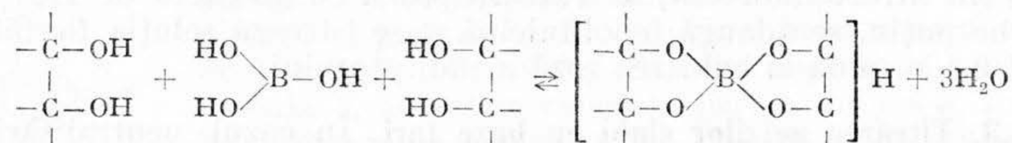
Titrarea acizilor foarte slabi se va face în soluții mai concentrate, de ex. 1 n, deoarece hidroliza în aceste condiții fiind mai mică, titrarea va fi mai exactă.

Pentru titrarea acizilor slabi cu baze tari, în tabela 13 sînt indicate variațiile pH-ului în jurul punctului de echivalență, cu 0,1% înainte și

0,1 % după echivalență, în funcție de concentrație și de constantele de disociere ale acizilor.

Pentru acizii greu solubili în apă, la probele cîntărite se adaugă soluție titrată de NaOH în exces și se titrează cu HCl în prezența unui indicator care virează la jumătatea pH-ului de hidroliză.

Dozarea acidului boric. Acesta este un acid foarte slab ($K_{HA} = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$) și are o solubilitate redusă (0,7 – 0,8 mol/l la 20°). Titrarea lui se poate executa numai în soluție normală cu bază de concentrație normală în prezență de tropeolină O sau nitramină, ca indicatori. Titrarea directă a acidului boric este dificilă și din cauză că el poate forma acizi polibazici, cu constante de disociere diferite și de compoziție variabilă cu concentrația. De aceea, în mod obișnuit, la titrarea acestui acid se utilizează proprietatea lui de a reacționa cu alcooli polivalenți (glicerină, glucoză, fructoză, manită etc.) sau cu oxiacizi organici (acidul tartric...). Reacția ce are loc se poate reprezenta astfel :



Pentru titrare se procedează astfel : la soluția de acid boric se adaugă un volum egal de glicerină neutră (sau, mai bine, 0,5 – 0,7 g manită pentru 10 cm³ soluție de titrat) și cîteva picături de fenolftaleină. Se titrează cu soluție 0,1 n de NaOH pînă la culoarea roză a indicatorului. Acum se mai adaugă 10 cm³ glicerină (sau manită) și dacă culoarea roză dispare se continuă titrarea pînă la persistența virajului. Pentru calcul se aplică relația :

$$g\, H_3BO_3 = \frac{n \cdot T \cdot 61{,}84}{40{,}005},$$

unde n și T reprezintă numărul de cm³, respectiv titrul soluției de NaOH. De aici rezultă că la 1 cm³ NaOH exact 0,1 n corespunde 6,184 mg acid boric.

III.3.2.4. Dozarea acizilor polibazici. Neutralizarea acestor acizi are loc în trepte, astfel încît ei pot fi titrați fie pînă la sarea acidă, fie pînă la sarea neutră. Ultima treaptă de neutralizare nu se poate folosi totdeauna, deoarece ultima constantă de disociere este foarte mică. De exemplu, la acidul fosforic $K_3 = 3{,}5 . 10^{-13}$, de aceea, în aceste cazuri, titrarea se face pînă la una din sărurile acide, cînd raportul dintre constantele de disociere a treptelor succesive este de cel puțin 10^4.

Titrarea acidului carbonic. Acidul carbonic are $K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$ și $K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11}$, deci $K_1/K_2 = 6{,}5 \cdot 10^3$. A doua constantă este prea mică pentru ca acidul carbonic să se poată titra pînă la sarea disodică, care se hidrolizează puternic. Totuși, titrarea se poate realiza dacă se îndepărtează din soluție ionii carbonici ce rezultă în timpul titrării. În acest scop se precipită CO_3^{2-} cu Ba^{2+} și titrarea se poate face în prezență de fenolftaleină.

Dar acidul carbonic se poate titra pînă la carbonat acid, la pH = 8,43, pe baza reacției :



$$H_2CO_3 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O$$

folosind în același timp și o soluție de comparație.

Se procedează astfel: la proba de analizat, în volum de 100 cm^3 soluție, se adaugă 1 cm^3 soluție de fenolftaleină și se titrează cu NaOH 0,1 n pînă la culoarea roză persistentă 5 minute. Pentru evitarea pierderilor de acid carbonic, se repetă titrarea pe o nouă probă egală la care se adaugă dintr-o dată volumul de NaOH întrebuințat la prima titrare. Dacă soluția se decolorează, se continuă titrarea pînă la viraj persistent. Cu o soluție de comparație se pot obține rezultate și mai bune.

Pentru calcul folosim relația:

$$g\,CO_2 = \frac{n \cdot T \cdot 44{,}01}{40{,}005},$$

unde n și T sînt cm^3 și titrul soluției de NaOH.

Fără soluție de comparație se poate doza acidul carbonic liber, dacă se folosește indicatorul mixt, format din 6 volume albastru de timol (0,1% în apă) plus 1 volum de roșu de crezol (0,1% în apă), propus de G. Simpson. Se adaugă 5 picături din acest indicator la 25 cm^3 soluție de titrat. Indicatorul are culoare purpurie-violetă în soluția de carbonat, care în apropiere de echivalență trece în albastru, la echivalență devine roz, iar după echivalență este galbenă-portocalie.

Dozarea acidului fosforic, acid tribazic, cu constantele de disociere: $K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$ și $K_3 = 3{,}5 \cdot 10^{-13}$. Titrarea acidului fosforic pînă la prima echivalență (pH = 4,63) se poate face în prezență de metiloranj, galben de metil sau albastru de bromtimol. În comparație cu o soluție de fosfat monosodic, eroarea este de circa 0,5%.

La a doua echivalență (pH = 9,8) nu se poate folosi fenolftaleina decît dacă soluția de titrat se saturează cu NaCl, împiedicîndu-se astfel, în bună măsură, hidroliza fosfatului secundar. Eroare 1%.

Cantitatea de acid fosforic, titrat astfel pînă la prima echivalență, se calculează după

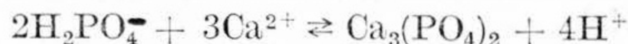
$$g\,H_3PO_4 = \frac{n \cdot T \cdot 98}{40{,}005},$$

iar pentru cea de-a doua echivalență după

$$g\,H_3PO_4 = \frac{n \cdot T \cdot 49}{40{,}005},$$

unde n și T sînt cm^3 și titrul soluției de NaOH 0,1 n.

Dacă la proba de analizat se adaugă mai intîi $CaCl_2$, se precipită $Ca_3(PO_4)_2$, după ecuația:



$$2H_2PO_4^- + 3Ca^{2+} \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2 + 4H^+$$

aciditatea rezultată se poate titra în prezență de fenolftaleină.

Se procedează astfel: cînd în soluție se află $H_2PO_4^-$, se neutralizează la galben de dimetil, se reduce volumul la 20–30 cm^3, care să nu conțină mai mult de 70 mg P_2O_5, se adaugă 30 cm^3 soluție neutră de $CaCl_2$ 40% și se încălzește pînă la fierbere. După răcire se tratează cu 2 picături fenolftaleină și se titrează cu NaOH (fără carbonat) pînă la culoarea roză. Se astupă vasul și se lasă în repaus circa 2 ore, la 14°, pînă cînd soluția se decolorează și apoi se continuă titrarea pînă la capăt. Pentru

fiecare ion PO_4^{3-} se consumă 2 echivalenţi de NaOH, astfel că la 1 cm^3 soluţie NaOH, 0,1 n corespund 4,749 mg PO_4 sau 3,549 mg P_2O_5.

Fosfatul primar se poate titra cu NaOH pînă la fosfat secundar, ca şi în cazul acidului fosforic, pînă la a doua echivalenţă. Pentru calcul avem :

$$g\ MH_2PO_4 = \frac{n \cdot T \cdot MH_2PO_4}{40,005}.$$

III.3.2.5. Titrarea bazelor slabe cu acizi tari. În cazul neutralizării bazelor slabe cu acizi tari, punctul de echivalenţă se deplasează în domeniul acid, şi cu cît constanta de disociere a bazei este mai mică, cu atît şi saltul de pH, la echivalenţă, este mai mare. Se folosesc indicatori cu domeniul de viraj în mediu acid. La diluări mai mari (0,01...0,001 n) şi baze foarte slabe se utilizează soluţii de comparaţie.

Bazele cu $K_b > 10^{-7}$ şi de concentraţii 1 n se titrează cu HCl 1 n, în prezenţă de galben de dimetil. Dacă $K_b = 10^{-7}...10^{-10}$ se întrebuinţează ca indicator albastru de timol şi o soluţie de comparaţie.

Bazele de concentraţie 0,1 n şi $K_b > 10^{-6}$ se titrează în prezenţă de galben de dimetil (albastru de bromcrezol, metiloranj) fără soluţie de comparaţie. Pentru baze cu $K_b < 10^{-6}$ se recurge la soluţii de comparaţie.

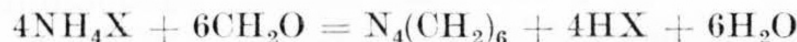
Bazele de concentraţie 0,01 n şi $K_b > 10^{-6}$ se titrează cu HCl 0,01 n şi indicator roşu de metil. Cu soluţie de comparaţie se pot titra şi baze cu $K_b \sim 10^{-7}$.

Dozarea amoniacului. Printre bazele slabe, cea mai des întîlnită este amoniacul cu $K_b \sim 10^{-5}$, pentru care, la titrare cu HCl, echivalenţa este în domeniu acid, pH = 4,4—6,2, indicator roşu de metil.

Pentru a se evita pierderile prin volatilizare, se introduce proba de analizat într-un volum cunoscut (în exces) de acid titrat şi se titrează cu NaOH la metiloranj.

Din sărurile de amoniu se pune amoniacul în libertate cu NaOH (KOH) şi, prin distilare, se prinde NH_3 într-un volum cunoscut de HCl (H_2SO_4) titrat.

Se poate utiliza şi reacţia dintre aldehida formică şi sărurile de amoniu :



$$4NH_4X + 6CH_2O = N_4(CH_2)_6 + 4HX + 6H_2O$$



$$X = Cl^-,\ NO_3^-,\ 1/2SO_4^{2-}$$

rezultînd hexametilentetramină şi acid tare, care se titrează cu NaOH. Se procedează astfel :

Soluţia sării de amoniu se neutralizează, dacă este cazul, cu NaOH şi indicator roşu de metil, apoi pentru 0,1 g NH_4^+ se adaugă o soluţie de aldehidă formică 20%, neutralizată la fenolftaleină şi se titrează pînă la roz (pH = 8,95).

Prin calcul se deduce

$$g\ NH_4^+ = \frac{n \cdot T \cdot 18}{40,005}$$

unde n şi T reprezintă cm^3 şi respectiv titrul soluţiei de NaOH.

Din substanţele care conţin azot în altă formă decît amoniu (azotaţi, îngrăşăminte chimice, substanţe organice) prin anumite reacţii şi condiţii de lucru se transformă azotul în sare de amoniu. De exemplu, nitraţii se reduc la săruri de amoniu, iar combinaţiile organice cu azot se descompun prin încălzire cu acid sulfuric concentrat şi unii oxidanţi şi catalizatori, cînd carbonul se transformă în CO, iar azotul organic trece cantitativ în sulfat de amoniu. Azotaţii se pot reduce în soluţie acidă cu pulbere de fier sau în soluţie alcalină cu pulbere de aliaj Devarda (50% Cu + 45% Al + 5% Zn).

III.3.2.6. Procedeul Kjeldahl. Substanţele organice care conţin azot se descompun în acid sulfuric concentrat la care se adaugă unele substanţe anhidre (K_2SO_4, P_2O_5) şi un catalizator (Hg, HgO, $CuSO_4$ anhidru, $KMnO_4$, $PtCl_4$, Se) şi acid fenolsulfonic, în special pentru transformarea cantitativă a azotului nitric sau a azotului organic în sare de amoniu şi pentru a se evita pierderile de azot ca substanţe volatile.

Acidul fenolsulfonic se obţine dintr-o soluţie rece de 20 g P_2O_5 şi H_2SO_4 conc. în care se adaugă o soluţie de 4 g fenol în puţin acid sulfuric conc. şi se completează totul pînă la 100 cm³ cu acid sulfuric conc.

Pentru *procedeul Kjeldahl* se întrebuinţează aparatura arătată în fig. 56 b.

Proba din substanţa de analizat (circa 1 g), exact cîntărită, se introduce într-un balon în formă de pară, balon Kjeldahl cu gît lung, confecţionat dintr-o sticlă rezistentă, de capaci-

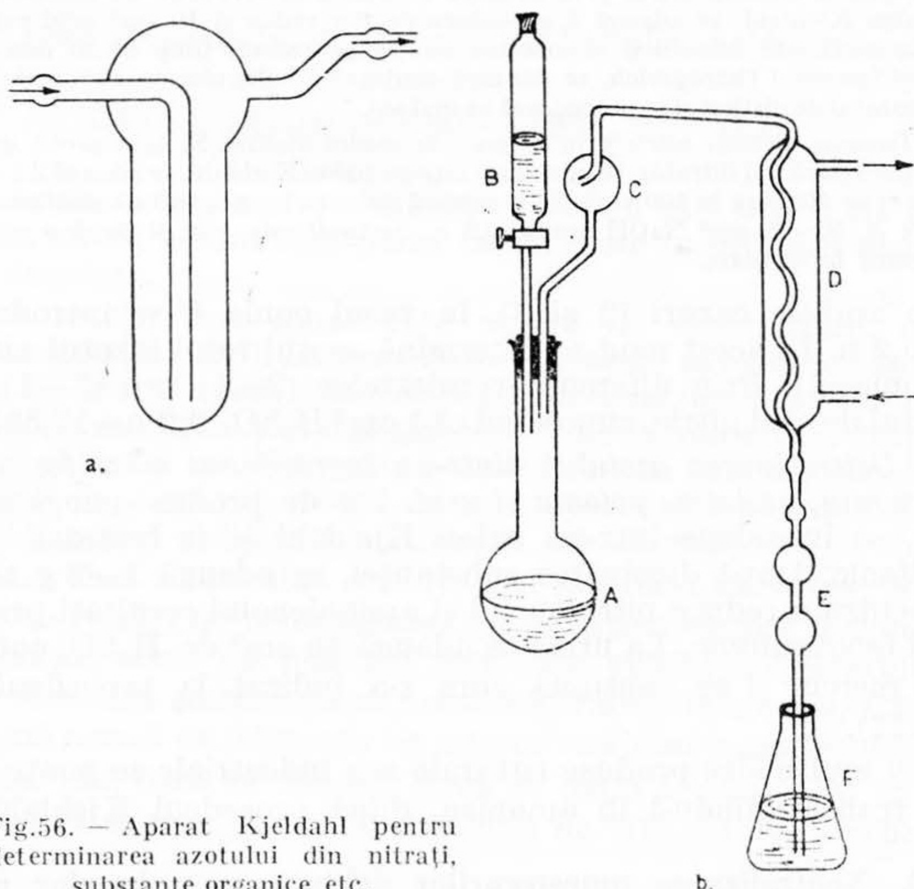


Fig.56. — Aparat Kjeldahl pentru determinarea azotului din nitraţi, substanţe organice etc.

tate potrivită, 250—500 cm³. Se adaugă 0,1 g mercur, selen sau $CuSO_4$ anhidru, se acoperă substanţa din balon cu 20 cm³ acid sulfuric concentrat. Se încălzeşte pe baie de nisip (balonul sprijinit înclinat), pînă ce substanţa este macerată şi soluţia sulfurică devine complet limpede. În prealabil, în gura balonului se introduce o pîlnie mică sau un refrigerent Ostrogovich (fig. 56a) tip dop, pentru a evita pierderile cînd fumegă acidul sulfuric. După răcire se adaugă fenolfta-

leină și balonul se montează la aparatul de distilat (fig. 56b). Pentru distilare se închide balonul (*A*) cu un dop de cauciuc cu două găuri prin care pătrund o pîlnie de separație *B* (cu NaOH 10 %) și un tub cu bulă de siguranță *C*. Bula *C* este legată cu refrigerentul *D*, prelungit cu un tub cu două bule *E*, al cărui capăt pătrunde în vasul conic *F*. În vasul *F* se introduc 50—100 cm³ de acid HCl (H_2SO_4) titrat, 0,1 sau 0,2 n, în așa fel ca să fie în exces față de cantitatea necesară pentru fixarea și neutralizarea amoniacului degajat. Se lasă să curgă din pîlnia *B* soluție de NaOH pînă ce virează indicatorul din balonul *A* și se adaugă încă 10 cm³ NaOH. Se închide robinetul pîlniei *B*, apoi se încălzește balonul *A* pînă la fierbere și se distilă un volum de circa 100 cm³. Înainte de începutul distilării, capătul tubului cu bule *E* se imersează 3—4 mm în soluția de acid titrat din vasul *F*. La sfîrșitul distilării se scoate capătul tubului *E* din lichid și se spală pe din afară cu puțină apă. Final se titrează excesul de acid din vasul *F*, cu o soluție de NaOH 0,1 sau 0,2 n, în prezență de metiloranj. Prin diferență se află cantitatea de acid care a reacționat cu amoniacul formînd sarea de amoniu respectivă. Cantitatea de amoniac (azot amoniacal) ce corespunde la 1 cm³ HCl 0,1 n este 1,7032 mg NH_3 sau 1,804 mg NH_4 sau 1,4008 mg N.

III.3.2.7. Determinarea azotului dintr-un îngrășămînt chimic. Se dozează pe o probă azotul amoniacal (din amoniu) și pe altă probă azotul total (azotul nitric + azotul amoniacal).

1. *Dozarea azotului amoniacal.* Din substanța de analizat bine omogenizată se cîntărește exact o probă de circa 0,5 g, se introduce într-un balon Kjeldahl, se adaugă circa 200 cm³ apă distilată, cîteva picături de metiloranj, cîteva bucățele de porțelan poros (sau piatră ponce) pentru reglarea fierberii și se montează la aparatul de distilat. În vasul conic *F* se pun 50 cm³ H_2SO_4 0,2 n, iar din pîlnia *B* se lasă să curgă 30 cm³ NaOH aprox. 2 n. Se distilă timp de 30 min. pentru a antrena cantitativ amoniacul și se retitrează excesul de acid din vasul *F*. Se obține astfel azotul care se găsește numai sub formă de amoniu în compusul de analizat.

2. *Dozarea azotului nitric prin reducere în mediu acid.* Proba de analizat se introduce într-un balon Kjeldahl, se adaugă 5 g pulbere de fier redus și 10 cm³ acid sulfuric 50 % în volume. Se încălzește balonul și se menține soluția în fierbere timp de 20 min. După răcire se spală refrigerentul Ostrogovich, se diluează conținutul balonului cu 100 cm³ apă, se montează la aparatul de distilat și se procedează ca mai sus.

3. *Dozarea azotului nitric prin reducere în mediu alcalin.* Se ia o probă de 25 cm³ din soluția inițială (fără a fi filtrată), se introduce într-un balon Kjeldahl, se adaugă 2 g aliaj Dewarda în pulbere și se diluează la 100 cm³. Se montează balonul la aparatul de distilare și se adaugă prin pîlnia *B*. 50—60 cm³ NaOH aprox. 0,2 n. Se încălzește ușor și după o oră de încălzire se procedează la distilare.

În ambele cazuri (2 și 3), în vasul conic *F* se introduc 50 cm³ H_2SO_4 0,2 n. În acest mod se determină azotul total (azotul nitric și azotul amoniacal). Prin diferența rezultatelor (2—1) sau (3—1) se obține conținutul de acid nitric, cunoscînd că 1 cm³ H_2SO_4 0,2 n=12,395 mg NO_3^-.

4. *Determinarea azotului dintr-un îngrășămînt mixt format din fosfat de amoniu, azotat de potasiu și uree.* 1 g de produs omogenizat, exact cîntărit, se introduce într-un balon Kjeldahl și se tratează cu 15 cm³ acid sulfonic. După dizolvarea substanței, se adaugă 1—2 g tiosulfat de sodiu, pentru a reduce nitrofenolul și aminofenolul rezultați prin acțiunea acidului fenolsulfonic. La urmă se adaugă 10 cm³ de H_2SO_4 conc., o picătură de mercur și se continuă cum s-a indicat la procedeul Kjeldahl (v. p. 177).

Din multe alte produse naturale sau industriale se poate determina azotul, transformîndu-l în amoniac, după procedeul Kjeldahl.

III.3.2.8. Neutralizarea amestecurilor de baze și a bazelor polivalente. În aceste cazuri se determină pe o probă alcalinitatea totală cu HCl, iar pe alte probe (*n*—1) din cationii bazelor existente. Se calculează MOH dozați separat și se face diferența față de alcalinitatea totală, obținîndu-se astfel cel de-al *n*-lea component.

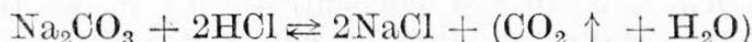
De exemplu, pentru a analiza un amestec de NaOH și KOH, se titrează alcalinitatea totală cu HCl, se determină separat potasiul (gravimetric), se calculează KOH și se scade din suma determinată, deducînd cantitatea de NaOH.

Pentru determinarea amestecurilor de baze tari cu baze slabe sau amestecuri de baze slabe sînt valabile aceleași considerații ca și în cazul amestecurilor de acizi. La neutralizarea bazelor polivalente se are în vedere raportul constantelor de bazicitate ale treptelor intermediare (ca și la acizii polivalenți). Cpnd acest raport $K_1/K_2 \geqslant 10^4$ se poate realiza titrarea cu ajutorul soluțiilor de comparație.

Pentru analiza bazelor organice insolubile în apă, proba respectivă, cîntărită la balanța analitică, se dizolvă într-un exces de HCl titrat, retitrîndu-se excesul cu NaOH și cu ajutorul unei soluții de comparație.

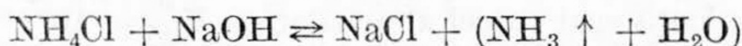
III.4. Dozări volumetrice prin reacții de deplasare

Prin reacții de deplasare se înțeleg acele reacții prin care, de exemplu, un acid tare scoate dintr-o combinație (o sare cu hidroliză alcalină), un acid slab :



$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightleftarrows 2NaCl + (CO_2 \uparrow + H_2O)$$

respectiv o bază tare scoate, dintr-o sare cu hidroliză acidă, o bază slabă :



$$NH_4Cl + NaOH \rightleftarrows NaCl + (NH_3 \uparrow + H_2O)$$

În reacțiile de deplasare, echilibrul va fi cu atît mai mult deplasat spre dreapta cu cît acidul slab (baza slabă), care rezultă din reacție sînt mai puțin disociate.

Aceste reacții sînt considerate reacții de neutralizare, deoarece variază concentrația $[H^+]$. În reacțiile de deplasare se formează totdeauna o sare care nu hidrolizează, astfel că pH-ul la echivalență se va considera numai pentru disocierea acidului slab sau a bazei slabe care rezultă din reacție. Dar și acizii mai tari sau bazele mai tari din sărurile lor greu solubile pot fi deplasate în reacții de neutralizare. De exemplu, $Ca(OH)_2$ sau $Mg(OH)_2$ pot fi deplasate cu NaOH din sărurile lor.

În cazul cînd acidul slab (ex. H_2CO_3) sau baza slabă (ex. NH_4OH), deplasate prin reacții de neutralizare, sînt volatile, ele pot fi îndepărtate ușor din soluție, încît nu mai pot influența virajul indicatorului.Dacă acidul slab sau baza slabă nu sînt volatile și rămîn în soluție, atunci trebuie să se țină seamă de influența lor asupra virajului indicatorului.

De exemplu, dacă se titrează sarea de sodiu a unui acid cu $K_{HA} = 10^{-8}$, aflat în soluție 0,1 n, cu o soluție de HCl 0,1 n, la echivalență pH-ul este :

$$pH = \frac{1}{2}\,pHA - \frac{1}{2}\lg c.$$

La această titrare se va utiliza, ca indicator, roșu de metil.

În tabela 14 sînt indicate variațiile de pH în jurul punctului de echivalență, pentru cazul reacțiilor de deplasare a sărurilor cu hidroliză alcalină. Din tabelă se deduce, de exemplu, că acizii cu K_{HA} $5 \cdot 10^{-7}$, în soluții

Tabela 14

Valorile pH-ului în jurul echivalenței la titrarea cu HCl a sărurilor cu hidroliză alcalină și la diferite concentrații

K_{HA}	Concentrația sării								
	1 n			0,1 n			0,01 n		
	99,8 %	100, %	100,2 %	99,8 %	100 %	100,2 %	99,8 %	100 %	100,2 %
10^{-3}	—	1,66	—	—	2,19	—	—	2,75	—
10^{-4}	2,18	2,15	2,12	2,67	2,66	2,64	—	3,19	3,17
10^{-5}	2,75	2,65	2,55	3,19	3,16	3,13	—	3,66	—
10^{-6}	3,45	3,15	2,87	3,75	3,65	3,55	4,19	4,16	4,13
10^{-7}	4,30	3,65	2,98	4,45	4,15	3,87	4,75	4,65	4,55
10^{-8}	5,30	4,15	3,00	5,30	4,65	4,00	5,45	5,15	4,87
10^{-9}	6,30	4,65	3,00	6,30	5,15	4,00	6,30	5,65	5,00

1 n, se titrează la galben de dimetil sau albastru de timol, iar cu soluții de comparație se pot titra și acizii cu $K_{HA} < 5 \cdot 10^{-6}$, în concentrații normale.

Acizii cu $K_{HA} \leqslant 5 \cdot 10^{-8}$ și concentrație 0,1 n, se titrează la roșu de metil (metiloranj, galben de dimetil), cum sînt fosfații și glicerofosfații, pînă la sarea primară, și pirofosfații pînă la sarea secundară.

Acizii slabi cu $K_{HA} \leqslant 10^{-9}$, de concentrație 0,01 n, se titrează în prezență de roșu de metil la viraj intens, utilizînd și o soluție de comparație cu pH la echivalență egal cu cel al acizilor cu $K_{HA} < 10^{-7}$. În acest mod se pot doza arseniții ($pK = 9{,}22$), borații ($pK = 9{,}18$) sau cianurile ($pK = 9{,}18$) ș.a.

III.4.1. Dozarea carbonaților pînă la carbonat acid

Carbonații solubili se pot titra pînă la carbonat acid, procedînd astfel :

La proba de analizat se adaugă 1—2 picături de fenolftaleină (sau albastru de timol) și, sub agitare continuă ușoară, se titrează cu HCl 0,1 n pînă la viraj, în comparație cu o soluție de $NaHCO_3$ care conține, la volum egal, aceeași cantitate de indicator. Prin adăugare de NaCl și răcirea soluției la 0°, hidroliza $MHCO_3$ se micșorează, iar titrarea se poate efectua și fără soluție de comparație.

Titrarea carbonaților cu HCl se poate face direct pînă la acid carbonic, în prezență de metiloranj, cînd, după virarea indicatorului, se fierbe soluția 3—4 minute pentru îndepărtarea CO_2, se răcește și, dacă indicatorul revine la culoarea alcalină, se continuă titrarea pînă la viraj.

III.4.2. Dozarea unui amestec de carbonat și carbonat acid alcalin

a) *Metoda Warder.* Se titrează carbonatul cu acid în prezență de fenolftaleină, sub ușoară agitare, pînă la decolorarea indicatorului. Se folosesc astfel *a* cm³ HCl 0,1n, corespunzînd la *jumătate* din carbonatul existent.

La soluția decolorată se adaugă metiloranj și se titrează mai departe pînă la virajul indicatorului. Se fierbe pentru îndepărtarea CO_2 și, după răcire, se continuă titrarea dacă este necesar. S-au folosit acum b cm³ HCl 0,1 n pentru neutralizarea $NaHCO_3$ inițial și pentru cel rezultat din prima parte a titrării. Deci 2 a cm³ HCl 0,1 n corespund pentru Na_2CO_3, iar $(b - 2a)$ cm³ HCl 0,1 n, revin $NaHCO_3$ existent inițial. Prin calcul vom avea :

$$g\,Na_2CO_3 = \frac{2a \cdot T \cdot 106,004}{36,465} \quad \text{și}$$

$$g\,NaHCO_3 = \frac{(b - 2a) \cdot T \cdot 84,015}{36,465}$$

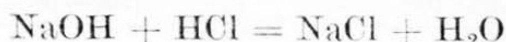
b) *Metoda Winkler*. Pe o probă se determină alcalinitatea totală, titrînd cu HCl 0,1 n, indicator metiloranj. Se consumă a cm³ HCl 0,1 n. La a doua probă se adaugă b cm³ NaOH 0,1 n, fără carbonat, în exces față de cel necesar transformării $NaHCO_3$ în Na_2CO_3. Pentru determinarea excesului de NaOH, în prezență de carbonat, se precipită ionii CO_3^{2-} cu o soluție de $BaCl_2$ și se titrează cu HCl 0,1 n, în prezență de fenolftaleină, pînă la decolorare. Se folosesc acum c cm³ HCl 0,1 n pentru determinarea excesului de NaOH care nu a intrat în reacție cu $NaHCO_3$. Deci $(b-c)$ cm³ 0,1 n NaOH (HCl) corespund pentru $NaHCO_3$ existent în amestec, iar $[a-(b-c)] = (a - b + c)$ cm³ HCl 0,1 n, revin cantității de Na_2CO_3 prezent în amestec.

c) *Metoda L. Szekeres și E. Bokács-Polgár*. Proba de analizat se amestecă cu 1 g NaCl (KCl) și se adaugă 4—5 cm³ apă fiartă în prealabil. Se tratează cu o soluție de $BaCl_2$ 0,1 m, în mic exces (0,3 g) și se titrează cu o soluție 0,1 n NaOH, fără carbonat, în prezență de fenolftaleină pînă la roz. Se obține astfel cantitatea de $NaHCO_3$.

Pe altă probă se determină alcalinitatea totală, cu HCl 0,1 n, în prezență de metiloranj. Prin diferență rezultă Na_2CO_3.

III.4.3. Analiza unui amestec de carbonat și hidroxid alcalin

a) *Metoda Warder*. O probă de analizat se titrează cu acid HCl 0,1 n și fenolftaleină, tot hidroxidul și carbonatul pînă la carbonat acid (a cm³ HCl 0,1 n), conform reacțiilor :



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$



$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

La soluția devenită incoloră se adaugă metiloranj și se continuă titrarea pînă la viraj (b cm³ HCl 0,1 n). Pentru calcul, $2b$ cm³ HCl 0,1 n corespund carbonatului prezent, iar $(a-b)$ cm³ HCl 0,1 n au fost consumați pentru neutralizarea NaOH din probă. Se obțin rezultate mai precise folosind și o soluție de comparație.

b) *Metoda Winkler*. Se determină alcalinitatea totală titrînd cu acid la metiloranj. La o altă probă se adaugă $BaCl_2$ pentru a precipita ionii CO_3^{2-} ca $BaCO_3$, hidroxidul alcalin rămîne ca atare în soluție și se

titrează cu atenție cu HCl 0,1 n în prezență de fenolftaleină. Prin diferență se deduce cantitatea de carbonat.

Titrările să fie făcute cu grijă spre a se evita erorile posibile, fie prin formarea unui carbonat bazic de bariu care reține ioni OH^-, fie și prin dizolvarea $BaCO_3$ în decursul titrării cu acid. De aceea se recomandă ca titrările acestea să nu se facă cu HCl sau H_2SO_4, ci mai potrivit este acidul oxalic 0,1 n. Pentru calcul se reține că 1 cm³ HCl 0,1 n corespunde la 4,01 mg NaOH, respectiv la 5,30 mg Na_2CO_3.

III.4.4. Analiza unui amestec de oxizi și carbonați alcalino-pămîntoși

Ca exemplu se dă analiza varului industrial care conține în principal CaO și $CaCO_3$.

Din proba medie a produsului industrial omogenizat se cîntăresc 14 g. Se stinge varul cu apă fiartă și terciul rezultat se introduce total într-un balon cotat de 500 cm³, completîndu-se pînă la semn cu apă distilată, fără CO_2. Se agită pentru omogenizare și 50 cm³ din această soluție tulbure se introduce în alt balon cotat de 500 cm³, aducîndu-se la semn cu apă distilată fiartă.

Dozarea calciului total. La 50 cm³ din soluția tulbure, bine agitată, din al doilea balon, se adaugă 50 cm³ HCl 0,1 n, se încălzește pînă nu se mai degajă CO_2 și se lasă să se răcească. Excesul de acid se titrează cu NaOH 0,1 n, indicator fenolftaleină. Dacă s-au folosit pentru titrare a cm³, atunci pentru neutralizarea varului și carbonatului au fost necesari $(50-a)$ cm³ de HCl 0,1 n.

Dozarea varului (CaO). La alți 50 cm³ din soluția tulbure, agitată în prealabil, se adaugă fenolftaleină și se titrează cu HCl, încet, picătură cu picătură și agitare ușoară continuă, pînă la deolorarea indicatorului. S-au utilizat astfel b cm³ HCl 0,1 n, pentru neutralizarea varului.

Dacă, pentru neutralizarea sumei $(CaO + CaCO_3)$ s-au folosit $(50\text{-}a)$ cm³ HCl 0,1 n, iar pentru neutralizarea varului (CaO) b cm³ HCl 0,1 n, rezultă că pentru neutralizarea $CaCO_3$ s-au consumat $[50-(a+b)]$ cm³ HCl 0,1 n.

Pentru calcularea procentelor de CaO și $CaCO_3$ din varul industrial, se folosesc următoarele relații, ținînd seamă de greutatea echivalentă a CaO și a $CaCO_3$:

$$\% \, CaO = \frac{b \cdot T \cdot 28{,}04 \cdot 100}{0{,}14 \cdot 36{,}465} \quad \text{și} \quad \% CaCO_3 = \frac{[50-(a+b)] \cdot T \cdot 50{,}04 \cdot 100}{0{,}14 \cdot 36{,}465},$$

0,14 fiind cantitatea de var industrial luat în probele titrate, T fiind titrul HCl 0,1 n.

De exemplu, dacă titrul HCl 0,1 n este $T = 0{,}003584$, $a = 8{,}75$ cm³ și $b = 35{,}56$, atunci

$$\% \, CaO = \frac{35{,}56 \cdot 0{,}003584 \cdot 28{,}04 \cdot 100}{0{,}14 \cdot 36{,}465} = 70\,\%,$$

$$\% \, CaCO_3 = \frac{5{,}69 \cdot 0{,}003584 \cdot 50{,}04 \cdot 100}{0{,}14 \cdot 36{,}465} = 20\,\%.$$

III.4.5. Duritatea apei

Prin duritatea apei se înțelege totalitatea sărurilor alcalino-pămîntoase care se găsesc în apă, constituind *duritatea totală a apei* care cuprinde atît *duritatea temporară* cît și *duritatea permanentă.*

Duritatea temporară este formată din carbonații acizi de calciu și de magneziu, care prin fierbere se descompun, precipitîndu-se carbonații respectivi :



$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Prin aceasta, carbonații acizi dispar ca generatori de duritate, de unde și numele de duritate temporară. Duritatea permanentă este formată din sărurile alcalino-pămîntoase (cloruri, sulfați, azotați), care rămîn în soluție. Însumarea celor două feluri de durități reprezintă duritatea totală.

Duritățile se exprimă în *grade de duritate* corespunzînd concentrațiilor respectivelor săruri. Astfel :

1 grad german de duritate = 10 mg CaO la 1 litru apă ;
sau 1 grad francez de duritate = 10 mg $CaCO_3$ la 1 litru apă.

În gradele de duritate sînt cuprinse împreună și sărurile de magneziu, nu numai cele de calciu.

După numărul gradelor de duritate totală, apele se clasifică în :

ape foarte moi	(0—4);	ape relativ dure	(12—18);
ape moi	(4—8);	ape dure	(18—30);
ape mijlocii	(8—12);	ape foarte dure	(>30).

Determinarea durității temporare. Un volum de 100 cm³ apă de analizat se titrează, la rece, cu HCl 0,1 n în prezență de metiloranj, pînă la viraj. Numărul de n cm³ de HCl 0,1 n întrebuințat la titrare reprezintă miligrame echivalenți CaO ($CaCO_3$) cuprinși în volumul de apă titrată.

$$g\ CaO = \frac{n \cdot T \cdot 2{,}8}{3{,}6465}\ \text{grade germane.}$$

De exemplu, dacă $n = 0{,}5$ cm³, duritatea temporară a apei va fi 1,4 grade germane.

Determinarea durității permanente. La un alt volum de 100 cm³ apă de analizat, măsurată într-o capsulă, se adaugă un volum (25 cm³) în exces, de soluție titrată de Na_2CO_3 0,1 n și totul se evaporă la uscare pe baie de apă. În timpul evaporării se petrec următoarele reacții :



$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3$$



$$MgCl_2 + Na_2CO_3 = 2NaCl + MgCO_3$$

Reziduul din capsulă se reia cu puțină apă proaspătă fiartă, se filtrează, se spală de 4 ori cu apă caldă, se răcește și apoi se titrează cu HCl 0,1 n, în prezență de metiloranj. De exemplu, la titrarea filtratului se consumă 21,5 cm³ HCl 0,1 n. Rezultă că pentru precipitarea sărurilor de Ca și Mg s-au utilizat 3,5 cm³ Na_2CO_3 0,1 n. Prin urmare, duritatea permanentă va fi 3,5 miliechivalenți, adică egală cu $3{,}5 \times 2{,}8 = 9{,}8$ grade germane.

Determinarea durității totale (Metoda Wartha-Pfeifer). În principiu, se precipită tot calciul și magneziul cu un anumit volum, de soluție titrată 0,1 n de NaOH și Na_2CO_3, în părți egale (leșie). Precipitatul, format din $CaCO_3$ și $Mg(OH)_2$, se filtrează și excesul de leșie (NaOH + + Na_2CO_3) se titrează cu HCl 0,1 n.

Se procedează astfel : la 100 cm³ din apa exact neutralizată (proba pe care s-a determinat duritatea temporară) se adaugă 20—40 cm³ de leșie și se fierbe cîteva minute. După răcire

se transvazează totul într-un balon cotat de 200 cm³, se spală paharul cu apă distilată fiartă, se aduce la marcă și se omogenizează. Se filtrează pe un filtru creț uscat și din filtrat se iau exact 100 cm³ într-un vas conic și se titrează cu HCl 0,1 n, indicator metiloranj. Se fierbe 2–3 minute și se continuă titrarea pînă la viraj constant.

Volumul de leșie titrată înmulțit cu 2, reprezintă excesul de soluție alcalină care se scade din volumul de leșie luat inițial. Prin diferență și calcul se deduce cantitatea sărurilor de Ca și Mg precipitate din apa analizată.

Dacă din duritatea totală se scade duritatea temporară, se obține duritatea permanentă.

III.4.6. Deplasarea bazelor slabe

Sărurile cu hidroliză acidă, cum sînt sărurile acizilor tari cu baze slabe, se pot titra prin deplasarea bazelor slabe cu baze tari. Soluțiile 1 n ale sărurilor acizilor tari cu baze slabe cu $K_{BOH} < 5 \cdot 10^{-7}$ se pot titra cu NaOH în prezență de fenolftaleină (tropeolină sau galben de dimetil).

Titrarea acizilor legați de baze slabe cu $K_{BOH} < 5 \cdot 10^{-8}$ în soluții 0,1 n, se poate efectua în prezență de fenolftaleină.

În cazul acizilor legați de baze slabe cu $K_{BOH} < 5 \cdot 10^{-9}$, în soluții de 0,01 n, titrarea se poate face în prezență de fenolftaleină sau albastru de timol.

Cu soluții de comparație, acizii tari legați de baze slabe se pot titra, prin deplasarea bazelor slabe cu o bază tare (NaOH, KOH), cu o exactitate bună și în cazul bazelor cu $K_{BOH} < 5 \cdot 10^{-6}$ sau $< 5 \cdot 10^{-7}$ și respectiv $< 5 \cdot 10^{-8}$, corespunzînd concentrațiilor 1 n, 0,1 n și 0,01 n.

III.4.7. Titrări în medii neapoase

a. Dozarea *sărurilor de amoniu* se poate realiza cu NaOH în soluție alcoolică (80–90 %) în prezență de fenolftaleină sau în soluție alcoolică 50–60 %, indicator timolftaleină. Această titrare se bazează pe micșorarea disocierii NH_4OH în mediu alcoolic.

b. *Dozarea bazelor greu solubile.* Bazele slabe greu solubile, din sărurile lor cu acizi tari, cum sînt clorurile, sulfații sau azotații de Mg, Mn, Co, Ni, Ca, se pot titra prin deplasare cu baze tari, în modul următor: la soluția sării, neutralizată exact în prezență de metiloranj, adusă într-un balon cotat de mărime potrivită, se adaugă un exces măsurat de NaOH 0,1 n, se încălzește pînă la fierbere și, după răcire, se completează cu apă distilată pînă la semn. Se omogenizează bine, se filtrează hidroxidul format pe un filtru uscat, se îndepărtează primii 30–40 cm³ și pe o cotă parte din soluția filtrată se retitrează excesul de NaOH cu HCl 0,1 n.

Determinarea sărurilor de magneziu, de exemplu, se poate realiza și fără filtrarea precipitatului de $Mg(OH)_2$. Pentru acest scop se lucrează în soluție alcoolică 70 %, la care se adaugă un exces de NaOH și, după 10–15 minute, se titrează cu HCl. Excesul de NaOH micșorează solubilitatea $Mg(OH)_2$, ducînd la rezultate mai exacte. Prin calcul se obține

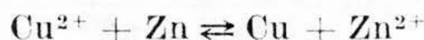
$$g\ Mg = \frac{n \cdot T \cdot 12{,}16}{40{,}005}.$$

În prezența sărurilor de calciu se folosește alcool metilic.

III.5. Volumetrie folosind reacții de oxido-reducere

Reacții de oxidare și reducere sau *reacții redox*, sînt reacții cu schimb de electroni (v. p. 70).

Într-o *reacție de oxido-reducere*, cele două fenomene de oxidare și reducere au loc concomitent, deoarece cînd un partener pierde electroni oxidîndu-se, acești electroni sînt primiți de un alt partener al reacției, care se reduce. De exemplu :

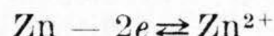


$$Cu^{2+} + Zn \rightleftarrows Cu + Zn^{2+}$$

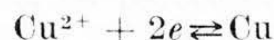


$$2I^- + Br_2 \rightleftarrows I_2 + 2\,Br^-$$

Într-o reacție redox participă totdeauna două sisteme redox. Astfel în prima reacție avem reacțiile de oxidare și reducere :



$$Zn - 2e \rightleftarrows Zn^{2+}$$



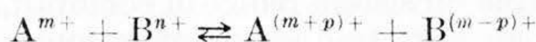
$$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$$

Reacțiile fiind reversibile se poate aplica legea acțiunii maselor și la starea de echilibru vom avea :

$$K_1 = \frac{[Zn]\,[e]^2}{[Zn^{2+}]} \quad \text{și} \quad K_2 = \frac{[Cu^{2+}]\,[e]^2}{[Cu]}.$$

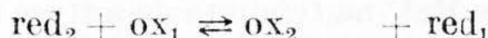
Pentru cea de a doua reacție se poate raționa în același mod. Prin urmare, în reacțiile de oxido-reducere concentrațiile electronilor au același rol ca și concentrațiile oricărui participant efectiv al reacțiilor redox.

O reacție redox se poate reprezenta în mod general astfel :



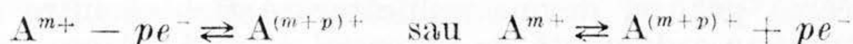
$$A^{m+} + B^{n+} \rightleftarrows A^{(m+p)+} + B^{(m-p)+}$$

sau



$$red_2 + ox_1 \rightleftarrows ox_2 \quad + red_1$$

Considerînd cele două sisteme redox, pentru reacția de oxidare se poate scrie :



$$A^{m+} - pe^- \rightleftarrows A^{(m+p)+} \quad \text{sau} \quad A^{m+} \rightleftarrows A^{(m+p)+} + pe^-$$

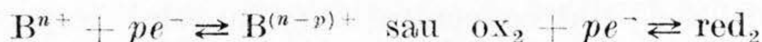


$$red_1 - pe^- \rightleftarrows ox_1 \qquad red_1 \rightleftarrows ox_1 \quad + pe^-$$

de unde

$$K = \frac{[A^{(m+p)+}]\,[e^-]^p}{[A^{m+}]} \quad \text{respectiv} \quad K = \frac{[ox_1]\,[e^-]^p}{[red_1]}. \tag{52}$$

Tot așa pentru reacția de reducere :



$$B^{n+} + pe^- \rightleftarrows B^{(n-p)+} \quad \text{sau} \quad ox_2 + pe^- \rightleftarrows red_2$$

pentru care

$$K = \frac{[B^{(n-p)+}]}{[B^{n+}]\,[e^-]^p}, \quad \text{respectiv} \quad K = \frac{[red_2]}{[ox_2]\,[e^-]^p}. \tag{53}$$

Pentru reacția de oxido-reducere în întregime se pot scrie următoarele relații:

$$K = \frac{[A^{(m+p)+}]\,[B^{(n-p)+}]}{[A^{m+}]\,[B^{n+}]} \quad \text{sau} \quad K = \frac{[ox_2][red_1]}{[red_2][ox_1]}. \tag{54}$$

Dacă considerăm reacția: $2I^- + Br_2 \rightleftarrows I_2 + 2Br^-$
se poate scrie:

$$K = \frac{[I_2]\,[Br^-]^2}{[I^-]^2\,[Br_2]}.$$

Există și reacții redox nereversibile, cum sînt arderile sau reacția de oxidare a sulfiților la sulfați, precum și reacțiile de oxidare și reducere electrolitică (v. cap. V).

În cazul reacțiilor redox, echivalentul-gram depinde de numărul electronilor care se schimbă și de condițiile de mediu în care se petrec reacțiile (v.p. 137).

III.5.1. Potențial de oxidare și reducere

Dacă în soluția unui oxidant sau unui reducător se introduce un electrod inert (Pt, Pd, Au), care nu este atacat de soluție, se manifestă un potențial determinat.

Forța electromotoare cu care atomii sau ionii tind să cedeze sau să primească electroni, caracterizează capacitatea lor oxidantă sau reducătoare, se numește *potențial de oxido-reducere* al atomului sau ionului respectiv.

Dacă un fir sau o lamă de platină (electrod inert) este cufundat într-o soluție care conține un sistem redox în echilibru, de exemplu $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e$, atunci ionii Fe^{2+} tind să treacă în ioni Fe^{3+}, cedînd un electron electrodului, iar ionii Fe^{3+} au tendința de a trece în ioni Fe^{2+}, primind un electron de la electrodul inert. Cînd primul fenomen are o intensitate mai mare decît cel de-al doilea, electrodul se încarcă negativ, devine oxidant. Cînd cel de-al doilea fenomen este mai intens decît primul, electrodul se încarcă pozitiv, devine reducător. Astfel că între electrod și soluție se stabilește o diferență de potențial, a cărei valoare este dată de *ecuația lui Nernst*:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}, \tag{55}$$

în care: E — potențialul redox al sistemului considerat; R constanta gazelor (8,314 jouli/grad); T temperatura absolută în °K; n numărul de electroni care participă la reacție; F numărul lui Faraday (96 493 Coulombi); [Ox] și [Red] sînt concentrația oxidantului, respectiv a reducătorului; E_0 — se numește *potențial normal redox* al sistemului, adică potențialul electrodului inert (indicator) cufundat în soluția în care concentrația formei oxidate este egală cu cea a formei reduse. Valoarea lui E_0 se raportează la potențialul *electrodului normal de hidrogen*, pentru toate sistemele redox.

Potențialul *electrodului normal de hidrogen* este potențialul unui electrod de platină-platinată cufundat într-o soluție normală de HCl și saturat cu hidrogen la presiunea atmosferică. În mod convențional potențialul acestui electrod este considerat egal cu zero.

În tabela 15 sînt date potențialele E_0 pentru concentrații egale cu 1 ion g/l pentru [ox] sau [red]. Pentru alte concentrații, potențialul se poate calcula cu ajutorul ecuației lui Nernst.

Dacă se trece la logaritmii cu baza 10, pentru $T = 293°K$ ($t° = 20°C$), ecuația lui Nernst devine de forma :

$$E = E_0 + \frac{2,303 \times 8,314 \times 293}{n \times 96\,493} \lg \frac{[ox]}{[red]} = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} .$$

Valoarea lui RT/F la 20°C este 0,0581, la 25° – 0,0591, iar la 30°C – 0,0601.

Valoarea unui sistem redox este considerată pozitivă cînd are potențialul mai mare decît cel al electrodului normal de hidrogen. Invers, valoarea lui va fi negativă.

Cu cît valoarea pozitivă a potențialului este mai mare, cu atît și oxidantul va fi mai puternic, iar reducătorul mai slab și invers.

În cazul sistemelor redox practic ireversibile, la care numai forma oxidată participă la reacție, expresia potențialului va avea forma :

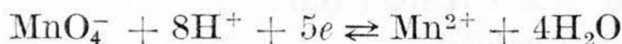
$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg [ox]. \qquad (56)$$

Pentru un sistem redox ireversibil la care participă numai forma redusă, potențialul va fi dat de relația :

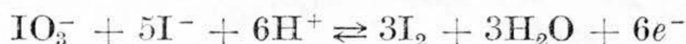
$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg [red]. \qquad (57)$$

Mărimea potențialului de oxidare sau de reducere este cu atît mai mare, cu cît concentrația oxidantului sau reducătorului este mai mare. În același timp însă, produșii reacției, care tind să împingă reacția în sens contrar, exercită o acțiune de frînare asupra potențialului. Deci, mărimea potențialului de oxido-reducere depinde de raportul concentrațiilor treptei inferioare și superioare de oxidare. De exemplu, potențialul de oxidare a ionului Fe^{3+} depinde de raportul concentrațiilor $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ ionilor care se află în soluție. Cu cît acest raport este mai mic, cu atît potențialul său de oxidare devine mai mare.

În diferite reacții de oxidare participă și ionii de hidrogen, astfel :



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$



$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftarrows 3I_2 + 3H_2O + 6e^-$$

În aceste cazuri concentrația ionilor de hidrogen are o mare influență asupra stabilirii echilibrului. De exemplu, pentru prima reacție se poate scrie astfel :

$$K = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8 [e]^5},$$

Tabela 15

Potențialul normal al unor reacții de oxido-reducere

Sistemul redox	Potențialul normal E_0 în volți
$Ag(CN)_2^- + e \rightleftarrows Ag + 2CN^-$	−0,29
$Ag(NH_3)_2^+ + e \rightleftarrows Ag + 2NH_3$	+0,373
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_3AsO_3 + H_2O$	+0,574
$AuCl_4^- + 2e \rightleftarrows AuCl_2^- + 2Cl^-$	+0,96
$Au^+ + 2e \rightleftarrows Au^{3+}$	+1,29
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$	+1,42
$BrO_3^- + 12H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O$	+1,50
$Cd(CN)_4^{2-} + 2e = Cd + 4CN^-$	−0,90
$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e = Cd + 4NH_3$	−0,597
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + H_2O$	+1,00
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e = Cl^- + 3H_2O$	+1,45
$HClO + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$	+1,49
$Co^{2+} - e = Co^{3+}$	+1,842
$Ce^{3+} - e = Ce^{4+}$ (în H_2SO_4 m)	+1,44
$Cr^{2+} - e = Cr^{3+}$	−0,41
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr^{3+} + 8OH^-$	−0,12
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
$Cu^+ - e = Cu^{2+}$	+0,167
$Cu^{2+} + I^- + e = CuI$	+0,877
$Fe(CN)_6^{4-} + e = Fe(CN)_6^{3-}$	+0,36
$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$	+0,77
$2H^+ + 2e = H_2$	0,000
$2HgCl_2 + 2e = Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$	+0,63
$Hg_2^{2+} - 2e = 2Hg^{2+}$	+0,91
$IO_3^- + 5H^+ + 4e = I^- + 3H_2O$	+1,085
$IO_3^- + 5H^+ + 4e = HIO + 2H_2O$	+1,13
$2ICl + 2e = I_2 + 2Cl^-$	+1,19
$2HIO + 2H^+ + 2e^- = I_2 + 2H_2O$	+1,45
$MnO_4^{2-} + e = MnO_4^-$	+0,54
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e = MnO_2 + 4OH^-$	+0,71
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	+1,67
$NO_3^- + 6H_2O + 8e = NH_3 + 9OH^-$	−0,12
$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	+0,94
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+1,77
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$	+0,20
$2S_2O_3^{2-} - 2e = S_4O_6^{2-}$	+0,22
$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0,40
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	+2,05
$H_2SbO_4 + 2H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$	+0,75
$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = Se + 6OH^-$	−0,35
$Sn^{2+} - 2e = Sn^{4+}$ (în HCl n)	+0,15
$Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$	+0,03
$VO^{2+} + 2H^+ + e = V^{3+} + H_2O$	+0,04
$VO_2^+ + 2H^+ + e = VO^{2+} + H_2O$ (în H_2SO_4 8 n)	+0,999
$VO_4^{3+} + 6H^+ + e = VO^{2+} + 3H_2O$	+1,031
$2WO_3 + 2H^+ + 2e = W_2O_5 + H_2O$	+0,15

iar potențialul redox va fi :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}. \qquad (58)$$

III.5.1.1. Soluții tampon și amfoliți redox. După cum s-a arătat mai sus, într-o reacție de oxido-reducere participă două sisteme redox, unul care cedează electroni (reducător) și altul care primește acești electroni (oxidantul). În acest sens toate soluțiile sistemelor redox reversibile joacă rol de *soluții tampon*. Ele pot să reacționeze atît cu oxidanții cît și cu reducătorii, opunîndu-se la variații mari ale potențialului.

O substanță este un *amfolit redox* atunci cînd poate funcționa atît ca oxidant, cît și ca reducător, adică poate să primească sau poate să cedeze electroni, după condițiile în care se găsește. De exemplu :



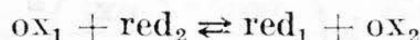
$$VO^{2+} - e + H_2O \rightleftarrows VO_2^+ + 2H^+,\ E_0 = 1{,}30V\ (\text{în } H_2SO_4\ 8\ n);$$



și $$VO^{2+} + e + 2H^+ \rightleftarrows V^{3+} + H_2O,\ E_0 = 0{,}36V\ (\text{în } H_2SO_4\ 1\ n).$$

III.5.2. Raportul dintre potențialul normal și constanta de echilibru

Pentru reacția redox de forma

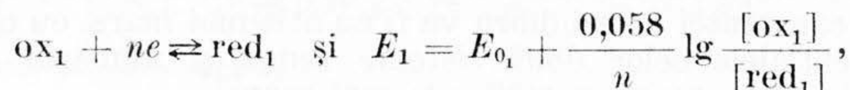


$$ox_1 + red_2 \rightleftarrows red_1 + ox_2$$

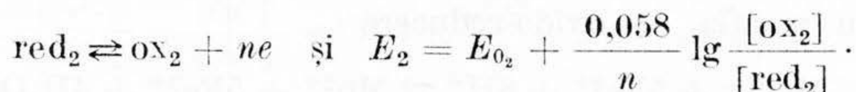
constanta de echilibru se poate reprezenta astfel :

$$K = \frac{[red_1]\,[ox_2]}{[ox_1]\,[red_2]}.$$

La echivalență în soluție se află două sisteme :



$$ox_1 + ne \rightleftarrows red_1 \quad \text{și} \quad E_1 = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]},$$



$$red_2 \rightleftarrows ox_2 + ne \quad \text{și} \quad E_2 = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]}.$$

La echivalență, potențialele celor două sisteme devin egale : $E_1 = E_2$, sau

$$E_{0_1} + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]} = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]} \quad \text{și}$$

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]} - \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]},$$

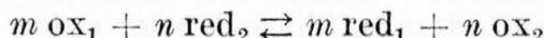
care se poate scrie și astfel :

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_2]\,[red_1]}{[red_2]\,[ox_1]} = \frac{0{,}058}{n} \lg K,$$

de unde

$$\lg K = \frac{n(E_{0_1} - E_{0_2})}{0,058} \quad \text{sau} \quad K = 10^{\frac{n(E_{0_1} - E_{0_2})}{0,058}}. \tag{59}$$

Pentru reacția redox generală

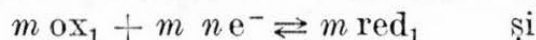


$$m\,\mathrm{ox}_1 + n\,\mathrm{red}_2 \rightleftarrows m\,\mathrm{red}_1 + n\,\mathrm{ox}_2$$

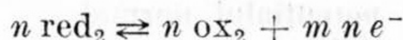
constanta de echilibru va fi:

$$K = \frac{[\mathrm{red}_1]^m\,[\mathrm{ox}_2]^n}{[\mathrm{ox}_1]^m\,[\mathrm{red}_2]^n} = \left(\frac{\mathrm{red}_1}{\mathrm{ox}_1}\right)^m \left(\frac{\mathrm{ox}_2}{\mathrm{red}_2}\right)^n. \tag{60}$$

La reacția generală de oxido-reducere participă de asemenea două sisteme redox:



$$m\,\mathrm{ox}_1 + m\;n\,\mathrm{e}^- \rightleftarrows m\,\mathrm{red}_1 \qquad \text{și}$$



$$n\,\mathrm{red}_2 \rightleftarrows n\,\mathrm{ox}_2 + m\,n\,e^-$$

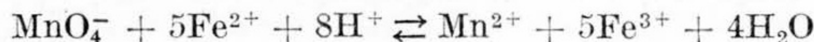
Prin același raționament se ajunge la:

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0,058}{mn} \lg\left(\frac{\mathrm{ox}_2}{\mathrm{red}_2}\right)^n \left(\frac{\mathrm{ox}_1}{\mathrm{red}_1}\right)^m = \frac{0,058}{mn} \lg K \quad \text{sau}$$

$$\lg K = \frac{mn(E_{0_1} - E_{0_2})}{0,058} \quad \text{și final} \quad K = 10^{\frac{mn(E_{0_1} - E_{0_2})}{0,058}}. \tag{61}$$

În consecință echilibrul se deplasează cu atît mai mult spre dreapta și valoarea constantei de echilibru va fi cu atît mai mare, cu cît diferența dintre potențialele celor două sisteme redox și numărul electronilor care se schimbă în aceste reacții este mai mare.

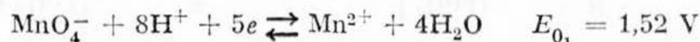
Pentru reacția de oxido-reducere



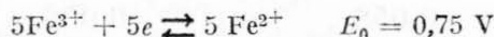
$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$K = \frac{[Mn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-]\,[Fe^{2+}]^5\,[H^+]^8}$$

cu reacțiile parțiale



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E_{0_1} = 1,52\ \mathrm{V}$$



$$5Fe^{3+} + 5e \rightleftarrows 5\,Fe^{2+} \qquad E_0 = 0,75\ \mathrm{V}$$

$$\text{și} \quad -\lg K = \frac{5(1,52 - 0,75)}{0,058} = \frac{3,85}{0,058} = 66,37,$$

deci $K = 10^{-66,37} = 4,27 \cdot 10^{-67}$,

III.5.3. Raportul concentrațiilor la echivalență

Cînd se titrează un oxidant ox_1 cu un reducător red_2, are loc reacția



$$ox_1 + red_2 \rightleftarrows red_1 + ox_2$$

La echivalență, cantitatea adăugată de red_2 este egală cu cantitatea inițială a ox_1, adică

$$[ox_1] = [red_2]$$

și în același timp, cantitatea ox_2 format devine egal cu red_1, deci la echivalență în mod asemănător vom avea

$$[red_1] = [ox_2]$$

Electroneutralitatea soluției duce la

$$[ox_1] + [red_2] = [ox_2] + [red_1]$$

iar constanta de echilibru a reacției va fi

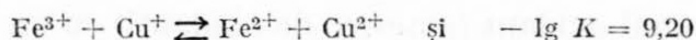
$$K = \frac{[ox_1]}{[red_1]} \cdot \frac{[red_2]}{[ox_2]},$$

care la echivalență devine

$$K = \frac{[ox_1]^2}{[red_1]^2} \cdot \frac{[red_2]^2}{[ox_2]^2} \quad \text{sau}$$

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{[red_2]}{[ox_2]} = \sqrt{K}\cdot \qquad (62)$$

Ca exemplu, să considerăm sistemul redox

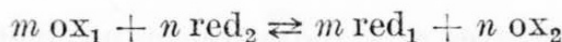


$$Fe^{3+} + Cu^{+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Cu^{2+} \quad \text{și} \quad -\lg K = 9{,}20$$

La punctul de echivalență va fi

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Cu^{+}]}{[Cu^{2+}]} = \sqrt{K} = 10^{-\frac{9.20}{2}} = 10^{-4{,}60} = 2{,}52 \cdot 10^{-5}.$$

În cazul reacției de oxido-reducere cea mai generală:



$$m\,ox_1 + n\,red_2 \rightleftarrows m\,red_1 + n\,ox_2$$

la echivalență au reacționat m mol ox_1 cu n mol red_2, iar raportul ionilor care încă nu au reacționat între ei va fi:

$$\frac{[ox_1]}{[red_2]} = \frac{m}{n} \quad \text{și} \quad \frac{[red_1]}{[ox_2]} = \frac{m}{n},$$

prin urmare

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{[red_2]}{[ox_2]},$$

iar constanta de echilibru se poate scrie astfel:

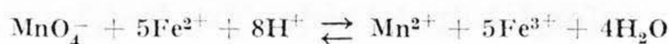
$$K = \left(\frac{ox_1}{red_1}\right)^m \left(\frac{red_2}{ox_2}\right)^n. \quad (63)$$

Din cele două relații de mai sus rezultă că:

$$\left(\frac{ox_1}{red_1}\right)^{m+n} = \left(\frac{red_2}{ox_2}\right)^{m+n} = K$$

sau $$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{[red_2]}{[ox_2]} = \sqrt[m+n]{K}\cdot \quad (64)$$

În cazul reacției de oxido-reducere dintre permanganat și o sare de Fe^{2+}:



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$m = 1$ și $n = 5$, iar $K = 10^{-66,37}$, pentru $[H^+] = 1$.

La punctul de echivalență va exista:

$$\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \sqrt[6]{K} = 10^{-\frac{66,37}{6}} = 10^{-11,06} = 8,7 \cdot 10^{-12},$$

prin urmare reacția între MnO_4^- și Fe^{2+} a avut loc în mod cantitativ.

III.5.4. Curbele de titrare la reacțiile de oxido-reducere

În titrimetria prin reacții redox se întîlnesc două cazuri:

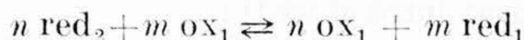
a) titrarea unui reducător (amestec de reducători) cu un oxidant; și

b) titrarea unui oxidant (amestec de oxidanți) cu un reducător.

Pentru ca să se poată calcula curba de titrare a unui sistem redox, trebuie să se cunoască potențialele normale ale sistemelor redox considerate și raportul concentrațiilor formei oxidate la forma redusă.

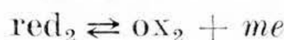
Ca și în cazul titrărilor de neutralizare, și în cazul trasării curbelor de titrare redox se disting mai multe etape: 1 — înainte de punctul de echivalență, 2 — la punctul de echivalență și 3 — după punctul de echivalență.

Să considerăm titrarea unui reducător cu un oxidant de concentrații egale (0,1 n) la concentrația $[H^+]=1$, pentru care se aplică forma generală:



$$n\,red_2 + m\,ox_1 \rightleftarrows n\,ox_1 + m\,red_1$$

Pînă la echivalență potențialul va fi dat de sistemul:



$$red_2 \rightleftarrows ox_2 + me$$

pentru care $E_1 = E_{0_2} + \dfrac{0,058}{m} \lg \dfrac{[ox_2]}{[red_2]}$;

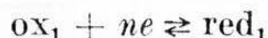
la punctul de echivalență, rapoartele

$$\frac{[ox_2]}{[red_2]} = \sqrt[m+n]{K} \quad \text{și} \quad \frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{1}{\sqrt[m+n]{K}}, \tag{65}$$

unde $K = 10^{\frac{mn(E_{0_1} - E_{0_2})}{0,058}}$ și potențialul reacției la echivalență este :

$$E = \frac{nE_{0_1} + mE_{0_2}}{m + n}.$$

După punctul de echivalență, potențialul este dat de sistemul redox



$$ox_1 + ne \rightleftarrows red_1$$

$$E_2 = E_{0_1} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]}.$$

Ca exemplu, să considerăm titrarea unui reducător (Cu^+) cu un oxidant (Fe^{3+}), de concentrații egale 0,1 n ; în acest caz reacția de oxido-reducere este :



$$Cu^+ + Fe^{3+} \rightleftarrows Cu^{2+} + Fe^{2+}$$

care se compune din două sisteme redox :



$$Cu^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + e \qquad E_{0_1} = +0,18 \text{ V}$$



$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad E_{0_2} = +0,75 \text{ V}$$

Pentru sistemul redox de titrat avem :

$$E = E_{0_1} + 0,058 \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

De aici rezultă că, mai întîi, trebuie să calculăm raportul $[Cu^{2+}] : [Cu^+]$. Cînd se adaugă 10% titrant (Fe^{3+}) se oxidează 10 % Cu^+ și se formează 10 % Cu^{2+} și 10 % Fe^{2+}. Pentru această etapă avem :

$$E = 0,18 + 0,058 \lg \frac{10}{90} = 0,18 - 0,055 = 0,125 \text{ V}$$

Pentru adaos de 99 % Fe^{3+},

$$E = 0,18 + 0,058 \lg 99 = 0,18 + 0,116 = 0,296 \text{ V}.$$

Pentru 99,9 % Fe^{3+} adăugat

$$E = 0,18 + 0,058 \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,18 + 0,174 = 0,354 \text{ V}.$$

La punctul de echivalență este adăugată toată cantitatea de Fe^{3+} necesară, cînd se oxidează practic tot Cu^+, deci în soluție există 100 % Cu^{2+} și 100 % Fe^{2+}, de unde

$$E_e = \frac{0,18 + 0,75}{2} = 0,465 \text{ V};$$

După punctul de echivalență, pentru un exces de 0,1 % Fe^{3+}, avem :

$$E = E_{0_2} + 0,058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,75 + 0,058 \lg \frac{0,1}{100} = 0,576 \text{ V};$$

pentru un exces de 1% Fe^{3+}:

$$E = 0,75 + 0,058 \lg \frac{1}{100} = 0,634 \text{ V etc.}$$

Cu aceste rezultate s-a întocmit tabela 16 și s-a trasat curba de titrare (fig. 57). Dacă se titrează invers, soluția unei sări de Fe^{3+} cu o soluție de Cu^{+} (deci ox + red), atunci se obține o curbă inversă, trasată punctat.

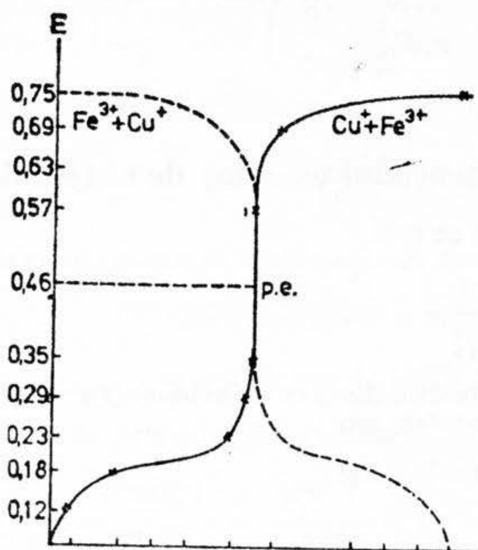


Fig.57. — Curba de titrare redox a unei sări de Cu^{+} cu o soluție de Fe^{3+} și invers.

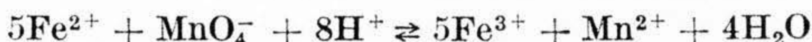
Tabela 16

Titrarea ionilor de Cu^{+} cu ioni de Fe^{3+}
$E_{0_1} = +0,18$ V, $E_{0_2} = +0,75$ V la 20°

% sol. Fe^{3+} adăugate	E (volți)
10	0,125
50	0,180
90	0,235
99	0,296
99,9	0,354
P.e. 100,0	0,465
100,1	0,576
101	0,634
110	0,692
200	0,750

În general cînd în sistemele redox numărul electronilor schimbați sînt egali și coeficienții stoechiometrici ai partenerilor de reacție sînt de asemenea egali, se obțin *curbe simetrice față de punctul de echivalență.*

Există reacții redox pentru care *curbele de titrare se trasează asimetric față de punctul de echivalență*. În acest sens să considerăm titrarea unei soluții de Fe^{2+} cu o soluție de MnO_4^-, cînd are loc reacția :



$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

cu cele două sisteme redox:

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e, \quad E_{0_1} = 0,75\text{V}; \quad E = E_{0_1} + 0,058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

și $MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$, $E_{0_2} = 1,50$ V,

$$E = E_{0_2} + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}.$$

Înainte și după punctul de echivalență, calcularea potențialului se face în același mod ca și pentru titrarea Cu^{+} cu Fe^{3+}. La punctul de echivalență avem :

$$E_{\acute{e}} = \frac{0,75 + 5 \times 1,50}{6} = 1,375 \text{ V}$$

și raportul concentrațiilor

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \sqrt[6]{1,17 \cdot 10^{62}} = 2,21 \cdot 10^{10}.$$

Cu datele calculate astfel se întocmește tabela 17 și se trasează curba de titrare (fig. 58).

Cunoscînd potențialele redox se poate deduce dacă un proces de oxidare sau de reducere va avea loc și în ce direcție. De exemplu, se pune întrebarea dacă reacțiile de oxidare între ionii $Fe^{3+} - Cl^-$ sau $Fe^{3+} - Br^-$ sau $Fe^{3+} - I^-$, vor avea loc și în ce sens se vor desfășura?

Tabela 17

Titrarea ionilor Fe^{2+} cu MnO_4^- în sol. de H_2SO_4 n. $E_{0_1} = 0,75$ V și $E_{0_2} = 1,50$ V

% sol. MnO_4^- adăugat	E (volți)
10	0,725
50	0,780
90	0,835
99	0,896
99,9	0,954
100	1,375
100,1	1,465
101	1,477
110	1,488
150	1,497
200	1,500

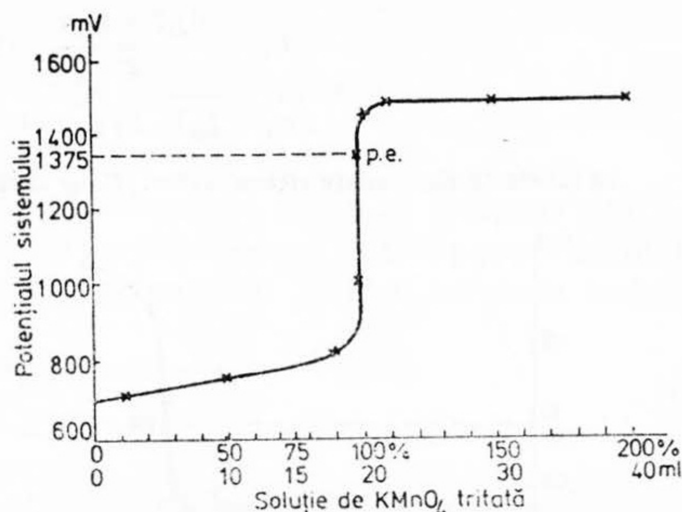
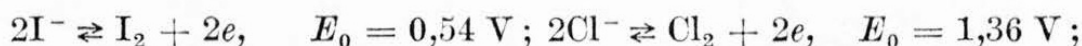
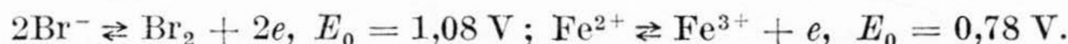


Fig. 58. — Curba de titrare redox a unei sări de Fe^{2+} cu MnO_4^-

Să considerăm potențialele normale ale acestor sisteme redox:



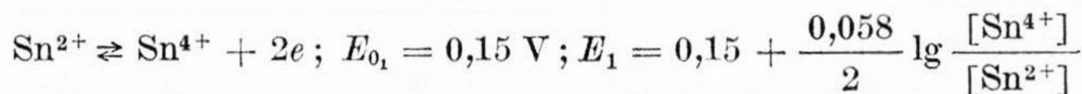
$$2I^- \rightleftarrows I_2 + 2e, \quad E_0 = 0,54 \text{ V}; \; 2Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2e, \quad E_0 = 1,36 \text{ V};$$



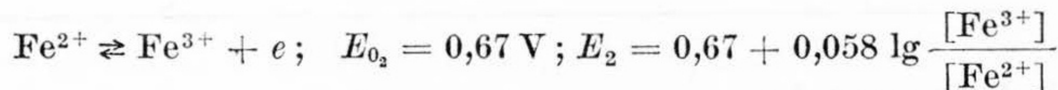
$$2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2e, \; E_0 = 1,08 \text{ V}; \; Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e, \; E_0 = 0,78 \text{ V}.$$

Din aceste date se constată că numai potențialul sistemului $2I^- - I_2$ este mai mic decît cel al sistemului $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ și prin urmare ionul Fe^{3+} va putea oxida numai ionul I^-, în timp ce Cl_2 și Br_2 vor oxida ionii de Fe^{2+}. Deci, sistemul cu potențial redox mai mare (mai pozitiv) va oxida sistemul cu potențial redox mai mic.

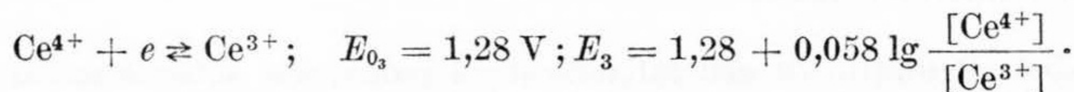
Titrarea unui amestec de reducători cu un oxidant va da rezultate satisfăcătoare, numai dacă diferența dintre potențialele la echivalență ale sistemelor redox parțiale, ΔE, va fi mai mare decît 0,3–0,4 V. De exemplu, să considerăm titrarea unei soluții normale de HCl ce conține ioni de Sn^{2+} și Fe^{2+} cu soluție clorhidrică de Ce^{4+}. În această titrare sînt prezente trei sisteme redox parțiale, anume:



$$Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e; \; E_{0_1} = 0,15 \text{ V}; E_1 = 0,15 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

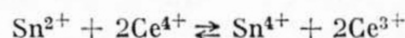


$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e; \quad E_{0_2} = 0,67 \text{ V}; E_2 = 0,67 + 0,058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

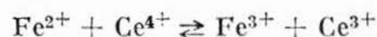


$$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+}; \quad E_{0_3} = 1,28 \text{ V}; E_3 = 1,28 + 0,058 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}.$$

Pentru trasarea curbei redox se consideră în mod separat titrarea cu Ce^{4+}, mai întîi a primului sistem redox ce are potențialul normal E_0 cel mai mic și în continuare cel de-al doilea sistem redox, adică:



$$Sn^{2+} + 2Ce^{4+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Ce^{3+}$$



$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

la primul punct de echivalență vom avea

$$E_1 = \frac{2 \times 0,15 + 1,28}{3} = 0,527 \text{ V}$$

și la al doilea punct de echivalență

$$E_2 = \frac{0,67 + 1,28}{2} = 0,975 \text{ V}$$

$$\Delta E_3 = E_2 - E_1 = 0,448 \text{ V}$$

În tabela 18 sînt redate cîteva valori E ale titrării ($Sn^{2+} + Fe^{2+}$) cu Ce^{4+}.

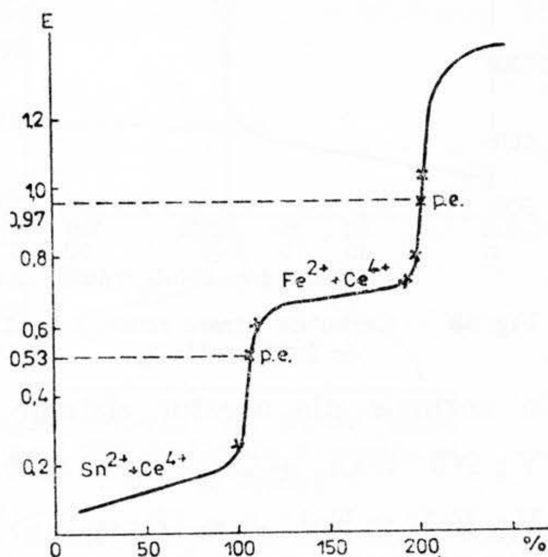
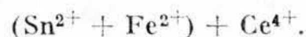


Fig.59. — Curba de titrare a unui amestec de doi reducători cu un oxidant :



($Sn^{2+} + Fe^{2+}$) + Ce^{4+}.

În fig. 59 este redată curba de titrare respectivă. Din tabela 18 se observă că precizia titrării de ± 1% este practic aceeași la ambele puncte de echivalență, adică : $E = 0,35$ și 0,38 V.

Tabela 18

Precizia titrării ($Sn^{2+} + Fe^{2+}$) cu Ce^{4+}

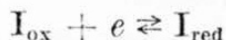
Ce^{4+} % adăugat	90	99	100	101	110	190	199	200	201	210
E (volți)	0,178	0,208	0,527	0,554	0,615	0,725	0,789	0,975	1,164	1,222
E precizie ± 1 %			0,346					0,378		

III.5.5. Indicatori redox

III.5.5.1. Definiții. În general indicatorii redox sînt substanțe, care ele însăși funcționează ca sisteme redox, schimbîndu-și culoarea (structura) în funcție de potențialul soluției.

Un bun indicator redox trebuie să fie sensibil (să consume cantități minime de reactiv), să-și schimbe culoarea cît mai repede posibil (instantaneu) și să fie reversibil.

Trecerea formei oxidate (I_{ox}) a unui indicator redox în forma redusă (I_{red}), diferit colorată, se poate reprezenta astfel :



$$I_{ox} + e \rightleftarrows I_{red}$$

pentru care

$$E = \varepsilon_0 + 0{,}058 \lg \frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} \text{ (la } 20^0\text{)}, \qquad (66)$$

unde ε_0 este potențialul normal al sistemului redox al indicatorului.

Culoarea indicatorului în soluție este determinată de raportul dintre $[I_{ox}] : [I_{red}]$, depinzînd de ε_0 și de potențialul E, deci se poate scrie

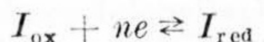
$$\lg \frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = \frac{E - \varepsilon_0}{0{,}058}. \qquad (67)$$

III. 5.5.2. Domeniul de viraj al unui indicator redox. Acest domeniu este intervalul de potențial în care indicatorul considerat își schimbă culoarea.

Practic, schimbarea culorii este sesizată de ochiul nostru atunci cînd aprox. 10% dintr-o formă se află alături de cealaltă formă, adică atunci cînd $[I_{ox}]/[I_{red}] = 90/10 \simeq 9$ (culoarea I_{ox}) și $[I_{ox}]/[I_{red}] = 10/90 \simeq 0{,}1$ (culoarea I_{red}). Deci la punctul de echivalență, potențialul de oxidare se poate scrie :

$E = \varepsilon_0 \pm 0{,}058$ (la 20°, pentru sistemul redox simplu).

În cazul cînd în sistemul redox al indicatorului intră în reacție mai mulți electroni, conform cu



$$I_{ox} + ne \rightleftarrows I_{red}$$

intervalul de viraj este mai mic, limitat de relația

$$E = \varepsilon_0 \pm \frac{0{,}058}{n}.$$

Adică, mărimea intervalului de viraj al unui indicator redox este

$$2\left(\frac{0{,}058}{n}\right) = \frac{0{,}116}{n} \text{ V (la } 20°\text{)} \qquad (68)$$

și se micșorează pe măsură ce n (numărul de electroni schimbați) crește și invers.

Prin urmare, domeniul de viraj al unui indicator redox, compus organic, este cuprins într-un interval de potențial, ale cărui limite se află cu $\frac{0{,}058}{n}$ V, de o parte și de alta față de potențialul normal al indicatorului.

III.5.5.3. Clasificarea indicatorilor redox. Indicatorii redox se pot clasifica în mai multe grupe (clase) astfel : a. de culoare ; b. reactivi ai ionilor ; c. turbidimetrici și d. de fluorescență.

a. *Indicatorii redox de culoare* sînt compuși organici, acizi slabi sau baze slabe, a căror disociere depinde de concentrația ionilor $[H^+]$ a soluției. Din acest motiv și potențialul lor va fi influențat de modificarea pH-ului soluției. În acest caz, potențialul normal al indicatorului redox va fi :

$$\varepsilon_0 = A + f(\mathrm{pH}).$$

La pH = 0, $f(\mathrm{pH}) = 0$ și $\varepsilon_0 = A$ (o constantă).

$f(\mathrm{pH})$ arată variația potențialului normal în funcție de variația pH-ului și putem scrie :

$$f(\mathrm{pH}) = \frac{\Delta E}{\Delta \mathrm{pH}} \quad \text{sau} \quad \varepsilon_0 = A + \frac{\Delta E}{\Delta \mathrm{pH}}.$$

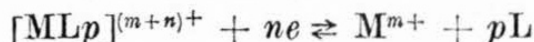
Ținînd seamă de acestea, intervalul de viraj al indicatorului redox va fi cuprins între limitele de potențial corespunzătoare relației

$$\left(\varepsilon_0 + \frac{\Delta E}{\Delta \mathrm{pH}}\right) \pm \frac{0{,}058}{n}, \tag{69}$$

unde ε_0 este potențialul normal al indicatorului cînd pH = 0. Valoarea raportului $\Delta E/\Delta \mathrm{pH}$ este o funcție de pH mai complicată, depinzînd de natura indicatorului.

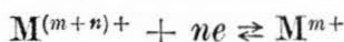
În tabela 19 sînt înscriși o serie de indicatori redox de culoare, cu schimbarea de culoare de la forma redusă la forma oxidată, potențialul normal, unii termeni $\Delta E/\Delta \mathrm{pH}$ corespunzători și modul de preparare a indicatorului.

b. *Indicatorii redox ai ionilor* sînt combinații complexe colorate ale unui cation cu un reactiv organic (L), constituind un sistem redox reversibil, care se poate reprezenta astfel :



$$[\mathrm{ML}p]^{(m+n)+} + ne \rightleftarrows \mathrm{M}^{m+} + p\mathrm{L}$$

sistemul redox fiind



$$\mathrm{M}^{(m+n)+} + ne \rightleftarrows \mathrm{M}^{m+}$$

Culoarea indicatorului se schimbă după cum se modifică concentrația ionului respectiv din cauza variației potențialului soluției.

Descriem mai departe cîțiva indicatori redox reactivi ai ionilor :

Ferroin (Tris-*o*-fenantrolin Fe^{II}) : $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$. Pentru prepararea soluției de indicator, se dizolvă 0,7 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ și 1,5 g *o*-fenantrolină în 100 ml apă. Din această soluție se adaugă o picătură la 100 ml probă de titrat. Culoarea se schimbă de la roșu (I_{red}) la albastru deschis (I_{ox}), pentru $\varepsilon_0 = 1{,}14$ V în soluție normală de H_2SO_4, $\varepsilon_0 = 1{,}06$ V în soluție 2 n HCl și $\varepsilon_0 = 1{,}13$ V în soluție cu pH = 0,5.

Nitro-ferroin (Tris-nitroferroin Fe^{II}) : $[Fe(C_{12}H_7O_2N_3)_3]^{2+}$. Acest indicator se prepară ca și cel precedent. Își schimbă culoarea de la roșu-violet (I_{red}) la albastru-verzui (I_{ox}) pentru $\varepsilon_0 = 1{,}25$ V în soluție n de H_2SO_4.

Tabela 19

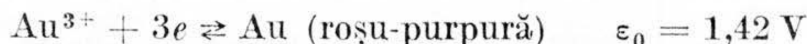
Indicatori redox de culoare

Indicatorul	ε_0 în V la pH = 0	$\Delta E/\Delta pH$ (pînă la pH)	Culoarea indicatorului		Modul de preparare
			forma redusă I_{red}	forma oxidată I_{ox}	
1	2	3	4	5	6
Indigocarmin	0,12		incolor	albastru	soluţie apoasă
Safranină T	0,24		incolor	roşu	0,1 %
Roşu neutral	0,24		incolor	roşu	,,
Ac. indigomono-sulfonic	0,262	−0,06(6)	incolor	albastru	,,
Fenosafranină	0,28		incolor	roşu	,,
Ac. indigodisulfonic	0,291	−0,06(6)	incolor	albastru-roşietic	,,
Ac. indigo-trisulfonic	0,332	−0,06(6)	incolor	albastru-roşietic	,,
Ac. indigotetra-sulfonic	0,365	−0,06(6)	incolor	albastru-roşietic	,,
Albastru Nil	0,41		incolor	albastru	,,
Albastru de metilen	0,53		incolor	albastru	,,
Acid 1-naftol-2-sulfoindofenol	0,54		incolor	roşu	,,
Acid difenil-benzidinsulfonic	0,58		galben-deschis	violet	,,
2,6-Dibromfenol-indofenol	0,668	−0,06(8)	incolor	albastru	,,
Difenil-amină	0,76		incolor	albastru-violet	0,5 % în H_2SO_4 20%
Difenil-benzidină	0,70		incolor	albastru-violet	,,
2,4-Diamino-difenil-amină	0,70		incolor	roşu	,,
Acid difenilamino-sulfonic	0,85		incolor	roşu-violet	0,5 % soluţie apoasă
p-Nitrofenil-amină	0,85		incolor	roşu-violet	0,5 % în H_2SO_4 20%
o-Toluidină	0,873	−0,06(3)	incolor	albastru	,,
Benzidină	0,921	−0,06(3)	incolor	albastru	,,
Erioglaucina A	1,00		verde	roşu	1 % în soluţie apoasă
p-Nitro-difenil-amină	1,06		incolor	violet	0,5 % în H_2SO_4
Acid N-fenil-antranilic	1,08		incolor	violet	soluţie 0,1 % în Na_2CO_3 1 %
Acid *o*,m′-difenil-amino-carbonic	1,12		incolor	albastru-violet	0,5 % în H_2SO_4 conc.
Acid *o*,*o*′-difenil-amino-carbonic	1,26		incolor	albastru-violet	,,

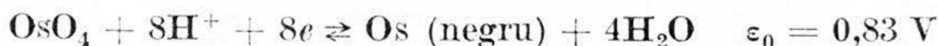
Diamino-bisdimetil-glioxim Fe^{2+} : $[Fe(NH_3)_2(C_4H_7O_2N_2)_2]^{2+}$. Se prepară astfel : la 1 ml soluție 0,02 m $FeSO_4$ se adaugă 4—5 ml soluție alcoolică 1% dimetilglioximă și 0,5 ml soluție de amoniac (25%). Se adaugă 2—3 picături de indicator la 100 ml din soluția de titrat. Culoarea se schimbă de la roșu-rubiniu (I_{red}) la galben-brun (I_{ox}), la $\varepsilon_0 = 0,25$ **V** și pH = 9.

Soluția de amidon se folosește ca indicator reactiv al ionilor în iodometrie, cînd pentru un exces foarte mic de iod (I_3^-) se colorează în albastru (v. acolo).

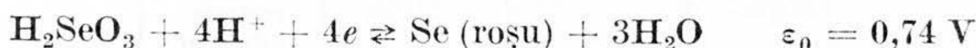
c. *Indicatorii redox turbidimetrici* sînt în general compuși anorganici care, la un anumit potențial, se reduc pînă la forma elementară coloidală. Astfel sînt :



$$Au^{3+} + 3e \rightleftarrows Au \text{ (roșu-purpură)} \qquad \varepsilon_0 = 1,42 \text{ V}$$



$$OsO_4 + 8H^+ + 8e \rightleftarrows Os \text{ (negru)} + 4H_2O \qquad \varepsilon_0 = 0,83 \text{ V}$$



$$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows Se \text{ (roșu)} + 3H_2O \qquad \varepsilon_0 = 0,74 \text{ V}$$

De exemplu, la o soluție reducătoare (AsO_3^{3-} ...) se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de H_2SeO_3 și se titrează cu $KBrO_3$. La sfîrșitul titrării, excesul din soluția oxidantă dizolvă selenul elementar exidîndu-l la acid selenios și soluția se decolorează.

d. *Indicatorii redox fluorescenți* își schimbă fluorescența în funcție de potențialul soluției. Sînt utilizați în soluții colorate, cre nu au fluorescență proprie. Se lucrează la lumină ultravioletă. De exemplu :

Rodamina B se folosește în permanganometrie, în bromometrie și în iodometrie. În prezența MnO_4^-, fluorescența roșie trece în fluorescentă verde.

Sarea de sodiu a fluoresceinei (0,1% în apă), cu fluorescență verzuie care, în prezență de Br_2, trece în fluorescență brun-roșietică. Se utilizează în bromometrie și bromatometrie.

α-Naftol-flavona (2—3 picături soluție 0,2% în alcool), în prezență de Br_2 sau I_2 fluorescența intens albastră dispare. Se folosește în iodometrie, bromometrie și bromatometrie. În soluții colorate prezintă avantaj față de soluția de amidon.

Trebuie amintit aici că însuși reactivul cu care se titrează, oxidant sau reducător, dacă este colorat, la finele reacției se poate observa un foarte mic exces din reactivul respectiv. Astfel este culoarea violetă a ionului MnO_4^-, care nu necesită adăugarea unui indicator redox.

III.5.5.4. Alegerea indicatorului redox. Pentru o titrare redox se va alege acel indicator care posedă o sensibilitate și o reversibilitate mai mare, iar virajul de culoare să aibă loc cît mai aproape de valoarea potențialului de echivalență a titrării.

În mod deosebit sînt considerate titrările care prezintă curbe de titrare asimetrice. În aceste cazuri, indicatorul redox se va alege în așa fel încît întreg domeniul de viraj al indicatorului să fie cuprins în intervalul saltului de potențial, adică între limitele $E_{(100-e)}\%$ și $E_{(100+e)}\%$, așa cum se vede în fig. 60. Sau, în lipsa unui astfel de indicator, se va căuta ca cel puțin

una dintre limitele domeniului de viraj să fie cuprinsă cît mai în interioru intervalului de potențial (al saltului de potențial) din jurul punctului de echivalență.

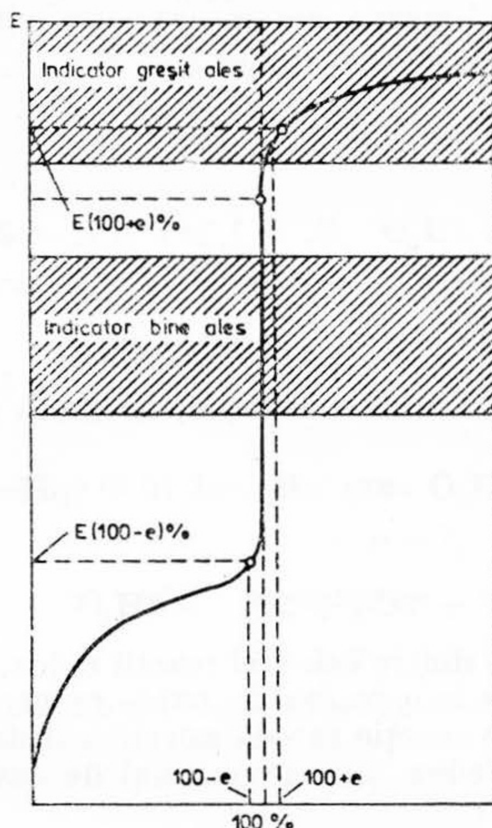


Fig. 60. — Alegerea indicatorilor redox.

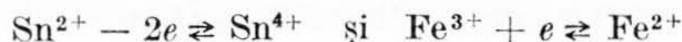
III.5.6. Viteza reacțiilor redox

Viteza desfășurării unei reacții redox este mică și în practică se urmărește viteza de reacție să fie mărită prin diferiți factori, cum sînt : creșterea concentrației, ridicarea temperaturii, adăugare de catalizatori etc.

În general viteza unei reacții depinde de *energia de activare.* Cu cît energia de activare este mai mică, cu atît reacția are loc cu o viteză mai mare.

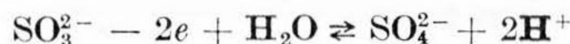
Modificarea structurii reactanților în decursul reacției adesea duce la micșorarea vitezei.

Dacă reacțiile redox se desfășoară fără schimbări de structură, ele au viteză mare, de exemplu :

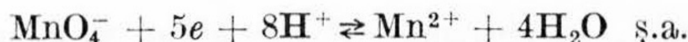


$$Sn^{2+} - 2e \rightleftarrows Sn^{4+} \quad \text{și} \quad Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$$

În reacțiile care au loc cu schimbări structurale mai profunde, cum sînt :

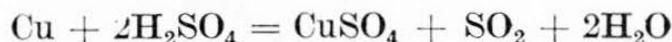


$$SO_3^{2-} - 2e + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + 2H^+$$



$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \quad \text{ș.a.}$$

viteza de reacție este redusă sau în unele cazuri chiar practic nulă. De exemplu, H_2SO_4 conc. reacționează oxidant numai la cald

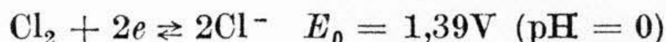


$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

dar $HClO_4$ numai la fierbere. Deci *ridicarea temperaturii* mărește viteza de reacție.

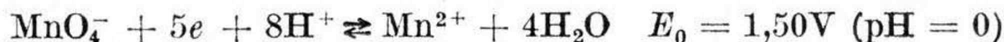
Tot așa și *mărirea concentrației* duce la creșterea vitezei reacțiilor redox. Astfel H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ sînt oxidanți numai în soluții concentrate.

Sisteme redox cu *potențial mai mare* reacționează cu o viteză mai mare decît cele cu potențial mai mic. De exemplu :



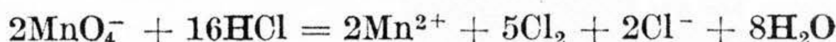
$$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^- \quad E_0 = 1,39V \ (pH = 0)$$

are viteză redusă. Sistemul redox



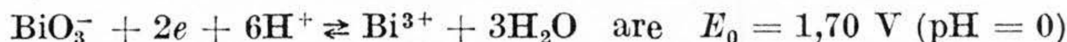
$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \quad E_0 = 1,50V \ (pH = 0)$$

oxidează HCl cu o viteză mică :



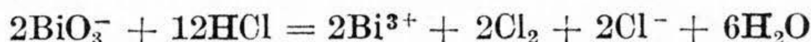
$$2MnO_4^- + 16HCl = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 2Cl^- + 8H_2O$$

dar *bismutatul de sodiu* oxidează HCl mult mai rapid, deoarece sistemul redox :



$$BiO_3^- + 2e + 6H^+ \rightleftarrows Bi^{3+} + 3H_2O \quad \text{are} \quad E_0 = 1,70 \ V \ (pH = 0)$$

astfel că reacția :



$$2BiO_3^- + 12HCl = 2Bi^{3+} + 2Cl_2 + 2Cl^- + 6H_2O$$

se desfășoară cu viteza cea mai mare dintre cele trei reacții redox.

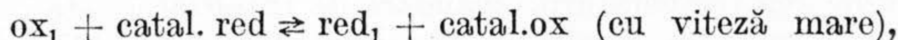
Prin adăugarea unui *catalizator* la o reacție de oxido-reducere, care se desfășoară lent, ea poate deveni o reacție rapidă sau chiar instantanee. Însuși catalizatorul este un sistem redox, iar mecanismul de cataliză se poate reprezenta în modul următor :

Dacă sistemul

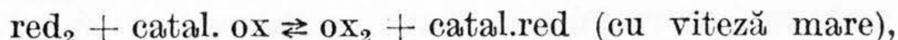


$$ox_1 + red_2 \rightleftarrows red_1 + ox_2$$

are viteză redusă, în prezența unui catalizator au loc reacții intermediare cu viteză mare, astfel :

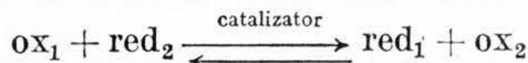


$$ox_1 + \text{catal. red} \rightleftarrows red_1 + \text{catal.ox} \quad \text{(cu viteză mare)},$$



$$red_2 + \text{catal. ox} \rightleftarrows ox_2 + \text{catal.red} \quad \text{(cu viteză mare)},$$

în acest mod reacția catalizată



$$ox_1 + red_2 \xrightleftharpoons{\text{catalizator}} red_1 + ox_2$$

se petrece cu viteză mare. De exemplu, reacția de oxidare a ionilor de Mn^{2+} la MnO_4^- cu $S_2O_8^{2-}$ este catalizată de Ag^+ etc.

III.5.7 Factorii care pot modifica potențialul de oxido-reducere. Erori de titrare redox

Considerînd expresia potențialului (formula lui Nernst)

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]},$$

se vede că potențialul unui cuplu redox depinde de doi factori : potențialul normal E_0 și raportul concentrațiilor celor două forme redox. E_0 fiind o constantă caracteristică sistemului redox, rămîne că numai variația

concentrațiilor celor două forme, ox și red, poate să modifice potențialul reacției. Modificarea poate avea loc prin: formarea unui precipitat, formarea unor complecși și prin variația pH-ului.

a. *Formarea unui precipitat* se poate realiza pentru una sau pentru ambele forme redox.

Cînd precipită numai forma ox, valoarea raportului [ox]: [red] scade și E devine mai mic. Cînd precipită numai forma red, atunci valoarea lui E depinde și se modifică după valoarea raportului produselor de solubilitate: $PS_{(ox)} : PS_{(red)}$.

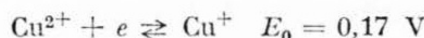
Exemplu

Reacția de oxidare a iodurilor de către ionul de cupru (II):



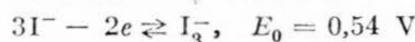
$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftarrows 2CuI + I_2$$

are loc, deși potențialul normal al sistemului redox



$$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^+ \quad E_0 = 0{,}17 \text{ V}$$

este mult mai mic decît al sistemului redox



$$3I^- - 2e \rightleftarrows I_3^-, \quad E_0 = 0{,}54 \text{ V}$$

Considerînd produsul de solubilitate

$$PS_{(CuI)} = [Cu^+]\,[I^-] = 1{,}1 \cdot 10^{-12},$$

otul se explică prin mărirea valorii potențialului redox, în urma precipitării CuI. Astfel:

$$E = 0{,}17 + 0{,}058 \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = 0{,}17 + 0{,}058 \lg \frac{[Cu^{2+}][I^-]}{PS_{(CuI)}}$$

dacă $[Cu^{2+}] = [I^-] = 1$, atunci

$$E = 0{,}17 + 0{,}058 \lg \frac{1}{10^{-12}} = 0{,}88 \text{ V}.$$

Ionul Cu^+ fiind angajat într-un precipitat, concentrația lui în soluție devine foarte mică și astfel crește potențialul primului sistem redox.

b. *Formarea de complecși* modifică valoarea potențialului, deoarece se modifică concentrația unuia sau a celor două sisteme redox care participă la reacția de oxido-reducere.

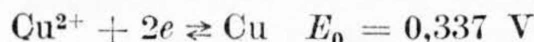
Dacă cele două sisteme redox formează complecși cu *același ligand*, modificarea potențialului depinde de stabilitatea complecșilor formați. Cînd *liganzii sînt diferiți*, modificarea potențialului E_0 este diferită (tab. 20).

Tabela 20

Modificarea potențialului sistemului $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$ (în H_2SO_4 1 n) în funcție de complexant

Substanța (ligandul) adăugată	—	H_3PO_4	$H_2C_2O_4$	HF	$H_4P_2O_7$
Concentrația ligandului, mol/l	—	1	1	1	1
E_0 modificat, volți	+0,78	+0,50	+0,46	+0,53	+0,43

În cazul sistemului redox



$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu \quad E_0 = 0{,}337\ V$$

prin complexare cu amoniac rezultă



$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu + 4NH_3 \quad E_0 = -\ 0{,}018\ V,$$

deci o modificare foarte mare a potențialului redox.

Dacă în expresia potențialului se înlocuiește $[Cu^{2+}]$ cu valoarea constantei de formare sau de stabilitate:

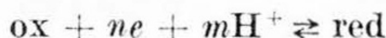
$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2}]^{+}}{[NH_3]^4\,[Cu^{2+}]} = 1{,}07 \cdot 10^{12},$$

în condițiile cînd $[Cu(NH_3)_4]^{2+} = [NH_3] = 1$ mol, iar $Cu^{2+} = 9{,}3 \cdot 10^{-13}$, rezultă

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{2} \lg\,[Cu^{2+}] = 0{,}337\ V + 0{,}029(-\ 12{,}03) = -\ 0{,}012\ V.$$

În realitate, în soluție există concomitent mai multe forme ionice complexe și alte interacțiuni secundare, de aceea în tabele, pentru sistemul redox de mai sus, se găsește $E_0 = -\ 0{,}05$ V.

c. *Modificarea potențialului redox prin pH-ul soluției.* În unele reacții redox ionii de hidrogen participă direct:

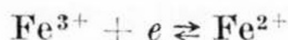


$$ox + ne + mH^{+} \rightleftharpoons red$$

de unde rezultă

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} \cdot [H^{+}] = E_0 - \frac{m \cdot 0{,}058}{n} pH + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}.$$

Pe de altă parte, precipitarea, formarea de complecși, diferite forme ionice aflate în soluție sînt, la rîndul lor, funcție de pH. Toate aceste cauze pot modifica potențialul redox. De exemplu, sistemul redox



$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

pentru pH = 4, $E_0 = 0{,}38$V; pentru pH = 14, $E_0 = 0{,}50$ V, iar sistemul:

$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$ are $E_0 = 0{,}71$ V la pH = 0(HCl) dar $E_0 = 0{,}56$ V la pH = 1(HCl).

Toate aceste aspecte privind sistemele redox simple și mai ales cele complexe au o deosebită importanță științifică, în procesele vitale și în tehnică.

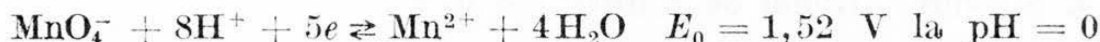
d. *Erori de titrare redox.* În general, eroarea de titrare se manifestă atunci cînd culoarea indicatorului se schimbă la un alt potențial decît potențialul de echivalență. Dacă indicatorul virează înainte de punctul de echivalență, eroarea este în minus ($E_i < E_e$) sau după acest punct, eroarea este în plus ($E_i > E_e$). Aceste erori sînt cu atît mai mari ($\pm$) cu cît diferența de potențial, $E_i - E_e$, este mai mare. Erorile acestea se pot deduce din curba de titrare (v. fig. 58), dar se pot și calcula, însă nu stăruim aici.

III.6. Metode de dozare volumetrică redox

II.6.1. Permanganatometrie

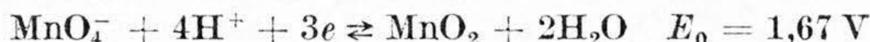
Permanganatul de potasiu este unul dintre oxidanții cel mai mult folosit, datorită potențialului de oxidare mare al sistemului MnO_4^-/Mn^{2+}. Oxidarea se poate efectua atît în mediu acid cît și în mediu neutru sau alcalin. Puterea oxidantă a permanganatului scade mult cu creșterea pH-ului soluției (v.p. 70,137). Reacțiile care se petrec în diferite medii sînt :

— în *mediu acid* se schimbă 5 electroni :



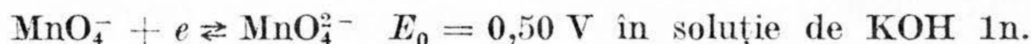
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \quad E_0 = 1,52 \text{ V la pH} = 0$$

— în *mediu neutru* sau aproape neutru se schimbă 3 electroni :



$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O \quad E_0 = 1,67 \text{ V}$$

— în *mediu alcalin*, se schimbă un singur electron :



$$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{2-} \quad E_0 = 0,50 \text{ V în soluție de KOH 1n.}$$

Lumina, creșterea temperaturii, a diluării, a acidității sau a alcalinității soluției, prezența corpilor străini mai ales în pulbere, accelerează descompunerea permanganatului. De aceea soluțiile de $KMnO_4$ se păstrează în soluție neutră, în sticle brune (la întuneric) și la temperatura obișnuită.

III.6.2. Prepararea soluției 0,1n de permanganat

Echivalentul $KMnO_4$ în mediu acid este $KMnO_4/5 = 158,03/5 = 31,606$g. Pentru a prepara o soluție 0,1 n se cîntăresc aprox. 3,2 g de $KMnO_4$ și se dizolvă la rece într-un litru de apă distilată fiartă. Dizolvarea are loc destul de încet. Soluția se omogenizează bine și se păstrează 7—8 zile la întuneric, într-o sticlă brună, bine închisă cu dop șlefuit. În acest timp impuritățile organice sau alte substanțe reducătoare sînt oxidate. După acest timp de repaus, soluția se filtrează pe pastă de azbest pur sau pe o pîlnie cu placă de sticlă poroasă 3G sau 4G. Nu se folosește hîrtie de filtru.

În loc de a fi păstrată 7—8 zile, soluția de $KMnO_4$ se fierbe, se menține pe o baie de apă în fierbere timp de o oră și apoi se filtrează. Soluția trebuie să fie neutră și să nu conțină MnO_2, nici ioni Mn^{2+}, care accelerează puternic descompunerea permanganatului, mai ales la lumină. După răcire i se stabilește titrul. Preparată astfel, soluția de permanganat păstrată în sticle brune cu dop șlefuit, nu-și schimbă titrul mai multe luni, dar trebuie verificat aprox. odată pe lună. Soluții mai diluate decît 0,1 n sînt mai puțin stabile. Shimbarea titrului se poate explica și prin faptul că soluția de permanganat are un potențial mai mare ($E_0 = 1,50$ V) decît oxigenul din aer ($E_0 = 1,0$ V). De aceea, ea se descompune treptat, cedînd oxigen aerului. Viteza de descompunere este proporțională cu concentrația ionilor de H^+. Să se evite acoperirea sticlelor cu permanganat cu dopuri de plută sau de cauciuc. Pentru titrare se vor folosi biurete cu *robinet de sticlă uns cu puțin acid sulfuric concentrat* și nu cu vaselină sau altă unsoare de robinete.

Metodele permanganometrice de analiză volumetrică se aplică atît pentru determinarea directă a reducătorilor cît și pentru determinarea oxidanților, în general după reducerea lor.

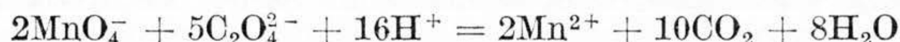
La titrările cu permanganat de obicei nu se adaugă indicator, deoarece permanganatul însuși colorează soluția, după terminarea procesului de oxidare. 0,1 ml dintr-o soluție 0,01 n de $KMnO_4$ colorează în roz 100 ml apă.

Numai la titrările cu soluții diluate de permanganat (0,01 sau 0,001 n) este bine să se folosească un indicator, cum sînt difenil-amina, benzidina etc.

III.6.3. Stabilirea titrului de $KMnO_4$ 0.1 n

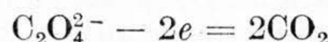
Pentru stabilirea titrului soluției de permanganat se pot folosi mai multe substanțe chimic pure, cum sînt: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, sare Mohr, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, fier metalic, As_2O_3, soluții titrate de $Na_2S_2O_3$.

a. La stabilirea titrului soluției de permanganat se folosește mai ales *oxalatul de sodiu*, $Na_2C_2O_4$, iar metoda se bazează pe următoarea reacție de oxido-reducere:



$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

de unde rezultă că anionul oxalic pierde doi electroni la oxidarea cu permanganat:



$$C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$$

Prin urmare, pentru calcule pe baza reacției de mai sus se va ține seamă că unui electron schimbat îi corespunde jumătate din masa moleculară a $Na_2C_2O_4$ (67,01 g) sau a acidului $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$(63,04 g).

Reacția dintre ionul oxalic $C_2O_4^{2-}$ și ionul MnO_4^- decurge foarte încet, dar odată începută ea continuă pînă la sfîrșit. Pentru accelerarea procesului de oxidare, se încălzește soluția de titrat la 70—80°. Încălzirea nu se face la o temperatură mai ridicată, deoarece la fierbere soluția de $KMnO_4$ degajă oxigen și în același timp și soluția de acid oxalic se poate descompune conform reacției: $H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$.

Descompunerea este catalizată și viteza reacției mărită de ionii de Mn^{2+}. Mecanismul reacției, care are loc între ionii de oxalat și de permanganat, este foarte complicat. Reacția nu decurge direct pînă la ionii Mn^{2+} și CO_2. Se disting trei faze, în care ionii Mn^{2+} apar ca produs intermediar. Astfel, A. Skrabal a dat următoarea schemă de reacție:

O perioadă de incubație, o perioadă de inducție și perioada finală în care aceste trei reacții

1. $H_2C_2O_4 + KMnO_4 \rightarrow Mn^{3+} + CO_2$ (cu viteză măsurabilă),

2. $H_2C_2O_4 + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + CO_2$ (practic instantanee),

3. $Mn^{2+} + KMnO_4 \rightarrow Mn^{3+}$ (mai puțin rapidă),

se repetă mereu, pînă la consumarea întregii cantități de acid oxalic.

b. Pentru titrare se procedează astfel: se cîntăresc la balanța analitică 0,2—0,25 g oxalat de sodiu, se introduc într-un flacon conic de 250 ml, se dizolvă în 100 ml apă, se adaugă 10 ml H_2SO_4 (1 : 1), se încălzește la 70—80° și se titrează cu soluție de $KMnO_4$ 0,1n.

La început se titrează foarte încet. Nu se adaugă picătura următoare pînă cînd soluția nu s-a decolorat complet. După ce în soluție se formează ioni de Mn^{2+}, viteza reacției de oxidare crește (faza de inducție) și titrarea se poate continua mai repede, fără a lăsa ca soluția de permanganat să curgă în jet continuu. Spre sfîrșitul titrării soluția de permanganat se adaugă iar cu picătura. Titrarea se consideră terminată cînd culoarea slab roză a soluției persistă 1 min, corespunzînd unei picături în exces. Se fac 3—4 probe și se ia media. Dacă în decursul titrării apare un precipitat de MnO_2, se mai adaugă cîțiva ml de H_2SO_4 (1 : 1).

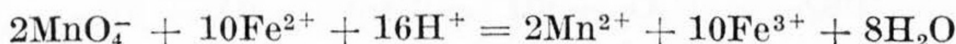
Titrul soluției se calculează prin relația :

$$T = \frac{a \cdot 31,609}{n \cdot 63,034},$$

în care a=cantitatea de acid oxalic (oxalat) cîntărită, 31,609 echivalentul redox al $KMnO_4$ în mediu acid, n numărul de ml soluție de permanganat folosit, iar 63,034 echivalentul acidului oxalic, respectiv 67,02 pentru oxalat de sodiu.

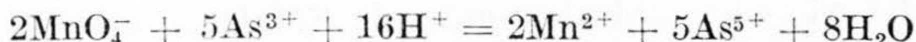
c. Titrul soluției de $KMnO_4$ se poate stabili și *cu sare Mohr* ($FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$), greutate echivalentă 392,16. Se cîntărește circa 1g substanță și se dizolvă în 50 ml acid sulfuric 1 n. Se adaugă 5 ml H_3PO_4 85% sau un volum corespunzător dintr-o soluție mai diluată de acid fosforic. Acidul fosforic se adaugă pentru complexarea ionilor de Fe^{3+} care rezultă din reacție și colorează soluția în galben-brun. În acest mod soluția se decolorează, putîndu-se observa mult mai ușor culoarea roz, la sfîrșitul titrării.

Titrul se calculează pe baza reacției :

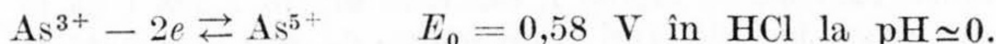


$$2MnO_4^- + 10Fe^{2+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+} + 8H_2O$$

d. Stabilirea titrului soluției de $KMnO_4$ cu *trioxid de arsen*, greutate echivalentă 49,45. Se cîntăresc circa 0,2 g As_2O_3 pur și uscat la 105—110°. Se dizolvă în 10 ml soluție 2 n de NaOH, agitîndu-se puternic, iar după 10 min se adaugă 20 ml soluție de HCl (25%) și se diluează cu apă la 100 ml. Se încălzește și se titrează la fierbere cu $KMnO_4$. Are loc reacția :



$$2MnO_4^- + 5As^{3+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5As^{5+} + 8H_2O$$



$$As^{3+} - 2e \rightleftarrows As^{5+} \qquad E_0 = 0,58 \text{ V în HCl la pH} \simeq 0.$$

Nu se face titrarea în mediu de acid sulfuric. Se poate cataliza reacția prin adăugarea unei mici cantități de iodat. Utilizînd un indicator redox, sfîrșitul reacției devine mai vizibil.

Purificarea As_2O_3 se face prin recristalizări repetate din soluție fierbinte de HCl (20%) și apoi recristalizări repetate din apă, pînă ce filtratul nu mai este acid față de galben de dimetil. Se usucă în exsicator pe H_2SO_4 conc., apoi la 105—110°.

III.7. Determinări permanganometrice

Cu ajutorul soluției titrate de permanganat se pot efectua dozări directe și indirecte ale multor cationi sau anioni. La aceste determinări trebuie să se țină seamă de mediul în care urmează să se facă titrarea : mediu puternic acid (pH ≃ 0), mediu neutru și mediu puternic alcalin (pH ≅ 14).

În mediu acid se aplică dozări directe ale acidului oxalic și oxalaților, arseniților, fierului bivalent, procedîndu-se așa cum s-a arătat la stabilirea titrului $KMnO_4$ 0,1 n.

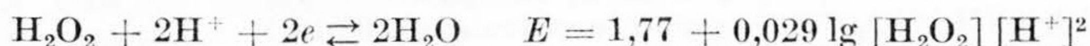
Cu ajutorul acidului oxalic titrat se pot determina toți ionii metalici care precipită cantitativ sub formă de oxalați, cum sînt ionii metalelor Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni, Cu, Ag, La, Ce, dacă nu se află doi sau mai mulți ioni împreună, iar acidul oxalic este un reducător al anionilor oxidanți.

III.7.1. Dozarea apei oxigenate

Dozarea se poate face foarte ușor prin titrarea directă cu permanganat, în soluție de acid sulfuric sau clorhidric.

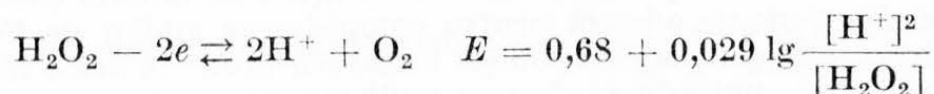
Apa oxigenată concentrată (perhidrol, ~ 30% H_2O_2) se diluează la aproximativ 1 : 10 în volume, se ia din aceasta 100 ml într-o capsulă de porțelan, se adaugă 20 ml H_2SO_4 10 n și se titrează cu permanganat 0,1 n.

Apa oxigenată reacționează ca oxidant :



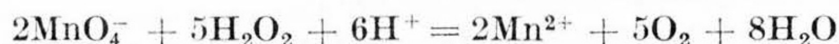
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O \qquad E = 1{,}77 + 0{,}029 \lg [H_2O_2][H^+]^2$$

și ca reducător :



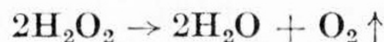
$$H_2O_2 - 2e \rightleftarrows 2H^+ + O_2 \qquad E = 0{,}68 + 0{,}029 \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2O_2]}$$

În soluție acidă permanganatul este redus conform reacției :



$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

Titrul unei soluții de apă oxigenată se exprimă de obicei în volume de oxigen, adică numărul de volume de oxigen degajate de un volum de soluție, după reacția



$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$$

Rezultă că la un echivalent-gram de $KMnO_4$ se formează 0,5 mol oxigen, adică 22,390/2 = 11,195 l, din care numai 5,598 l (la 0° și 1 at) provine din apa oxigenată. Din n_1 ml soluție de apă oxigenată se degajă m ml oxigen, de unde

$$m = \frac{n \cdot T \cdot 5{,}598}{31{,}609},$$

iar dintr-un litru de soluție de H_2O_2 se vor degaja

$$p = \frac{m}{n_1} \text{ litri } O_2.$$

În perhidrol însă sînt adăugate unele substanțe organice pentru conservare, cum sînt acetanilida, ureea, acid barbituric și altele, metoda cu permanganat nu poate fi aplicată și se utilizează mai bine metoda iodometrică.

III.7.2. Dozarea calciului

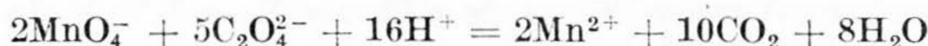
Dozarea se face cu permanganat după două procedee : a. dozarea ionului oxalic legat de calciu ; b. se precipită calciul cu un exces de acid oxalic titrat și se retitrează acest exces.

a. La soluția sării de calciu acidulată cu 4—5 picături de HCl n, se adaugă acid oxalic în exces. Se fierbe și se neutralizează cu amoniac pînă la miros slab de amoniac. Se lasă în repaus 5—10 ore, apoi se filtrează, se spală precipitatul, CaC_2O_4, cu apă caldă pînă nu mai conține oxalat. Pentru aceasta se ia 0,5—1,0 ml din filtrat, se acidulează cu 2 picături de H_2SO_4 n și o picătură de $KMnO_4$ 0,01 n, dacă soluția rămîne roz, spălarea s-a terminat. Acum se sparge filtrul cu o baghetă subțiată și cu ajutorul pisetei se aduce precipitatul într-un flacon conic. Se spală bagheta și filtrul cu H_2SO_4 1 n, iar la urmă cu apă caldă. Se adaugă în flacon 20 ml H_2SO_4 20 %, se încălzește la 70—80° și se titrează cu permanganat 0,1 n.

Reacțiile care au loc sînt :



$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4$$



$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Cantitatea de calciu din probă este dată de relația :

$$g\ Ca = \frac{n \cdot T \cdot 20{,}04}{31{,}606},$$

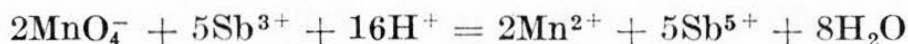
unde n este numărul de ml și T titrul soluției de $KMnO_4$; 20,04 este echivalentul calciului, iar 31,606 echivalentul redox al $KMnO_4$.

b. La soluția care conține sarea de calciu, introdusă într-un balon cotat de mărime potrivită, se adaugă 0,5—1,0 ml NH_4Cl, se alcalinizează slab cu amoniac și se adaugă un exces de soluție titrată de oxalat de amoniu, măsurată cu biureta. Se aduce cu apă la semn, se agită bine pentru precipitare și omogenizare și se lasă să stea 5—10 ore în repaus. După aceasta se filtrează pe un filtru uscat, filtratul se prinde într-un vas uscat, sau direct într-o biuretă uscată, după ce primii 10—15 ml de soluție se îndepărtează. Se măsoară o cotă parte și se titrează cu permanganat excesul de oxalat.

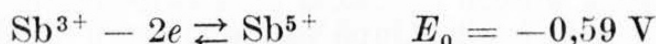
III.7.3. Dozarea As^{3+}, Sb^{3+} și Sn^{2+}

Dozarea se face cu soluție de $KMnO_4$, în același mod ca la stabilirea titrului permanganatului.

Reacția pentru Sb^{3+} este asemănătoare cu aceea pentru arsen trivalent.

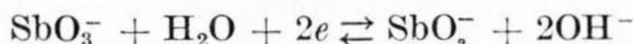


$$2MnO_4^- + 5Sb^{3+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Sb^{5+} + 8H_2O$$



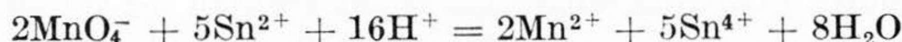
$$Sb^{3+} - 2e \rightleftarrows Sb^{5+} \qquad E_0 = -0{,}59\ V$$

sau

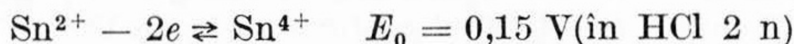


$$SbO_3^- + H_2O + 2e \rightleftarrows SbO_2^- + 2OH^-$$

Dozarea Sn^{2+} se face în curent de CO_2 pe baza reacției :



$$2MnO_4^- + 5Sn^{2+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Sn^{4+} + 8H_2O$$



$$Sn^{2+} - 2e \rightleftarrows Sn^{4+} \qquad E_0 = 0{,}15\ V (\text{în HCl 2 n})$$

III.7.4. Dozarea fierului sub formă bivalentă

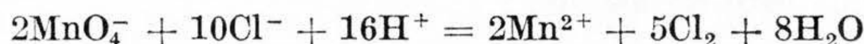
Dozarea se poate realiza prin titrare cu $KMnO_4$, așa cum s-a arătat la stabilirea titrului soluției de permanganat cu sare Mohr.

Cantitatea de fier se deduce prin relația :

$$g\,Fe = \frac{n \cdot T \cdot 55{,}85}{31{,}609},$$

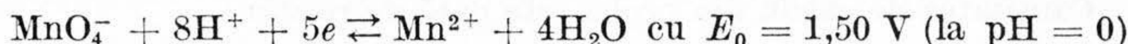
în care 55,85 este echivalentul fierului, iar celelalte sînt cunoscute.

În prezența ionilor de Cl^- (HCl), titrarea cu permanganat nu se poate efectua, deoarece prin oxidarea ionilor de Cl^- se formează Cl_2 sau HClO, care duc la rezultate eronate pentru fier. Reacția care are loc cu Cl^-, este :



$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

Deoarece sistemul redox $2Cl^- - 2e \rightleftarrows Cl_2$ are $E_0 = 1{,}36$ V (la pH = 0), mai mic decît sistemul



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \text{ cu } E_0 = 1{,}50 \text{ V (la pH = 0)}$$

consumul de permanganat pentru oxidarea Cl^-, în timpul scurt al titrării ($\sim$5 min) ar putea fi neglijat. Totuși, pentru înlăturarea totală a acestui dezavantaj, se recomandă a se adăuga în soluție sulfat de mangan.

În prezența sării de Mn(II) se formează cu viteză mare un compus de Mn^{4+} (MnO_2) care, la rîndul lui, oxidează Fe^{2+} tot cu viteză mare, astfel încît oxidarea Cl^- este împiedicată. Titrarea se va conduce încet, deoarece adăugarea rapidă a permanganatului, chiar în prezența sării de Mn^{2+}, duce și la oxidarea ionilor de Cl^-.

Soluția sării de mangan se prepară, după indicațiile date de Zimmermann — Reinhardt, în modul următor : se dizolvă 30 g $MnSO_4 \cdot 4(5)H_2O$ în circa 200 ml apă, la care se adaugă 150 ml H_2PO_4 (50%) și 60 ml H_2SO_4 conc. și se aduce cu apă la 500 ml.

Se adaugă 25 ml din soluția de sare Mn(II) la 100—200 ml soluție de titrat care conține Cl^- alături de Fe^{2+} și se titrează încet, la rece, cu soluție de permanganat pînă la culoarea roz persistentă.

III.7.5. Dozarea Fe^{3+} sau a sumei Fe^{2+} plus Fe^{3+}

La 10 ml soluție care conține Fe^{3+}, se adaugă un volum egal de HCl conc. (1 : 1) și se încălzește la fierbere soluția galben-brună. Apoi se adaugă picătură cu picătură soluție de $SnCl_2$ pînă la decolorare și încă 1—2 picături în exces, nu mai mult. După răcire, pentru oxidarea excesului de $SnCl_2$, se adaugă o soluție 5% de $HgCl_2$. Se formează Hg_2Cl_2 sub forma unei opalescențe dacă excesul de $SnCl_2$ nu a fost mai mare. Acum se adaugă 25 ml din soluția de Mn (II), se diluează pînă la circa 200 ml și se titrează încet cu soluție de permanganat pînă la culoare slab roz stabilă.

Soluția de reducere se prepară astfel : 125 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ se dizolvă în 100 ml HCl conc. (d = 1,19) și se diluează la un litru.

III.8. Procedee de reducere a ionilor cu valență superioară

Titrarea Fe(II) cu soluție de permanganat este de importanță practică deosebită, servind pentru determinarea conținutului de fier în metale, aliaje, minereuri, săruri etc. Cînd metalele, aliajele sau minereurile se dizolvă în acizi (HCl, HNO_3 sau H_2SO_4), în mod obișnuit, fierul trece în soluție sub formă trivalentă, care înainte de titrare cu permanganat trebuie să fie redus la fier bivalent.

În afară de $SnCl_2$, reducerea Fe^{3+} se poate realiza cu diferiți alți reducători : în primul rînd metale, Zn, Cd, Al, Pb, Bi, Ag, amalgame solide sau lichide, SO_2, H_2S etc. Excesul de reducător trebuie înlăturat înainte de a se face titrarea cu soluția de permanganat sau alt oxidant. Astfel :

a. Pentru reacții de reducere este mult utilizat *zincul metalic pur*. De exemplu, pentru reducerea Fe^{3+} este suficient ca o spirală sau granule mici de zinc să se introducă în soluția acidă (1—3 n H_2SO_4) și să se încălzească 10—15 minute. Se îndepătează zincul nereacționat (care se spală) și se titrează Fe^{2+} rezultat cu permanganat.

b. *Reducător Jones*. Reducerile se fac de obicei pe o coloană umplută cu amalgam solid de zinc, care se poate folosi de mai multe ori pentru reduceri succesive.

Coloana, confecționată dintr-un tub de sticlă cu diametrul de 2 cm și lung de 50 cm, se sprijină pe un flacon de vid (fig. 61) și se umple cu amalgam de zinc solid sau de alt metal.

Amalgamul de zinc se prepară astfel : în 300 ml soluție 2% de $HgCl_2$ sau $Hg(NO_3)_2$ se adaugă 1—2 ml HNO_3 conc. și se introduc 300 g zinc pur (fără fier) în granule de circa 1 mm diametru. Se agită 5—10 min, se decantează soluția și se spală de 2—3 ori cu apă, tot prin decantare. Se umple coloana pînă aproape de pîlnia de la partea superioară. Se spală cu 500 ml apă distilată, aspirînd ușor la trompă. *Coloana se menține totdeauna plină cu apă și fără bule de aer.*

Pe coloană se face o probă în alb : se trece încet prin reductor 200 ml H_2SO_4 0,5 n și se verifică soluția, cu $KMnO_4$ 0,01 n, dacă conține sau nu substanțe reducătoare.

c. *Modul de lucru pe coloana reducătoare* : se trece prin coloană mai întîi 25—50 ml acid diluat (0,5—2 n HCl sau 0,5—3,5 n H_2SO_4), apoi 100—200 ml soluție de redus (măsurată) cu viteză de 100 ml pe minut, încă 25—50 ml acid diluat și final 100—200 ml apă. Toată soluția se adună într-un flacon conic de mărime corespunzătoare și se titrează cu soluție de oxidant.

Cu amalgam de zinc se pot reduce mulți ioni cu valențe superioare, astfel : $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$(0,78V), $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ (— 0,41 V), $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$(0,0 V), $V^{5+} \rightarrow V^{2+}$(— 0,25 V), $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{3+}$(0,4 V), $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$(0,4 V), $U^{4+} \rightarrow U^{3+}$ (— 0,61 V). Reducerea Nb^{5+} și W^{6+} nu este bine definită (se obțin mai multe trepte de valență), iar Sn^{4+}-, As^{3+}, Sb^{3+}, Cu^{2+} sînt reduși pînă la metale și trebuie să fie separați înainte de a trece soluția de analizat pe coloană. Fe^{2+} și U^{4+} sînt stabili suficient timp ca să poată fi titrați. Ceilalți ioni însă trebuie titrați în absența aerului (barbotare de CO_2) sau soluția trecută pe coloană se prinde în soluția ferică și se titrează Fe^{2+} format.

Coloana se poate umple, în loc de zinc amalgamat, cu granule de *cadmiu* electrolitic.

Bismutul în mediu de H_2SO_4 2 n reduce $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, dar nu reduce nici Cr^{3+}, nici Ti^{4+}.

d. *Argintul* în soluție clorhidrică 1 n este un reductor mai slab (+0,22 V), reducînd ionii pînă la o treaptă de valență mai puțin inferioară : $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$, $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$, $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$. Nu reduce Ti^{4+} și Cr^{3+}. Prin alegerea reductorului se pot titra unii ioni în prezența altora. Acidul percloric sau sulfuric nu jenează. În cantități mici, pînă la 0,05 m, nu jenează nici HNO_3 sau sărurile de amoniu.

e. *Prepararea reducătorului de argint.* Se dizolvă 30 g $AgNO_3$ în 400 ml apă și se adaugă cîteva picături de acid azotic. Se introduce în soluția fierbinte o foaie de cupru electrolitic rulată și se agită vasul pînă la reducerea completă a azotatului de argint (proba pentru Ag^{+}). Se spală prin decantare cu acid sulfuric diluat, se intoduce apoi în coloană și se spală în continuare cu acid sulfuric diluat pînă la îndepărtarea totală a ionilor de Cu^{2+}. Se evită formarea bulelor de aer pe coloană.

Cînd argintul s-a acoperit cu AgCl de culoare închisă, fără luciu, aprox. 3/4 din înălțimea coloanei, reductorul trebuie regenerat. Pentru aceasta se intoduce în coloană H_2SO_4 0,1 n și se implîntă și o sîrmă de zinc. Reducerea AgCl la Ag se face repede și, după spălare, coloana poate fi folosită din nou.

Fig. 61



Fig. 62

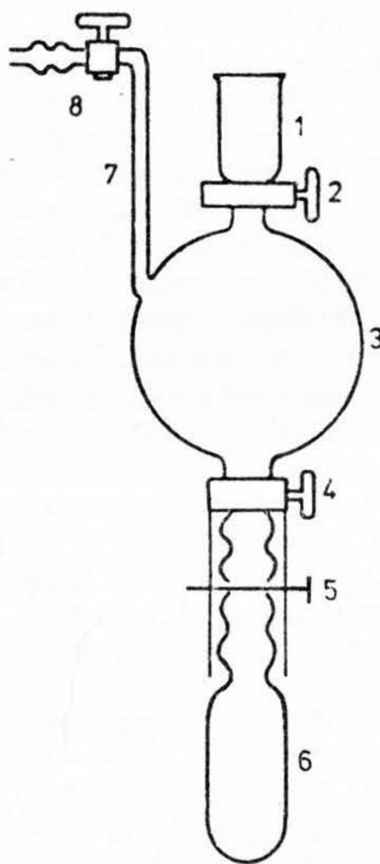


Fig.61. — Coloană reducătoare Jones, cu cu amalgam solid.
Fig.62. — Aparat pentru utilizarea amalgamelor lichide.

Regenerarea coloanei de argint se poate realiza umplînd coloana cu o soluție de amoniac (1 : 4), se lasă să stea 5—10 min și apoi se spală cu HCl 1n.

f. Pentru unele reduceri se pot folosi *amalgame lichide* de Zn, Cd, Bi, Pb, Sn, Cu, într-un aparat ca în fig. 62.

Prepararea amalgamului lichid : se încălzește pe o baie de apă 3 g zinc sau alt metal cu 100 g mercur. Se spală apoi cu acid sulfuric diluat și, la urmă, cu apă. Se decantează amalgamul rece într-o pîlnie cu robinet.

Modul de utilizare : aparatul din fig. 62 are pîlnia *1* de 10 ml, balonul *3* de 150—200 ml și eprubeta *6* de 15—20 ml. Eprubeta *6* este legată de balon printr-un tub de cauciuc care se poate strînge cu o clemă *5*. Eprubeta *6* se umple cu apă distilată fiartă pînă la robinetul *4*, astfel ca în balonul *3* să nu intre decît 1 ml de apă. După ce au fost îndepărtate bulele de aer din eprubeta *6* și din tubul de cauciuc de legătură se închide clema *5* și robinetul *4*.

Prin pîlnia *1* și robinetul *2* se introduc în balonul *3*, 100—200 g amalgam lichid și soluția de analizat. Se înlocuiește aerul cu CO_2 introdus prin tubul *7* și robinetul *8*. Se închid robinetele *2* și *8* și se scutură energic. După aceasta se deschide robinetul *4* și, apăsînd ușor pe clema *5*, se lasă să treacă picătură cu picătură tot amalgamul din balonul *3* în eprubeta *6*. Apa se ridică și spală în drumul ei amalgamul. Astfel se separă tot amalgamul fără pierdere din soluția de analizat. Soluția se poate titra cu permanganat direct în balonul *3*, prin pîlnia *1* și robinetul *2*.

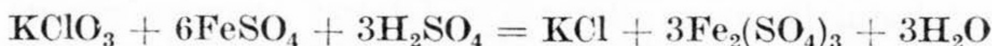
Cînd se folosește amalgam de staniu, substanțele se reduc cu formarea cantității echivalente de Sn^{2+}. După reacție se poate titra Sn^{2+} rezultat.

III.9. Determinări indirecte cu permanganat

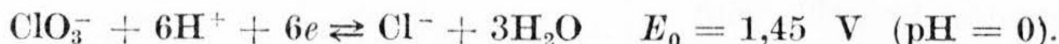
III.9.1. În mediu acid

În principiu, în cazul oxidanților se adaugă un reducător (acid oxalic, sare Mohr, arsenit) în exces, care, după reacție, se retitrează cu permanganat.

a. *Dozarea cloraților.* La soluția de clorat se adaugă în exces o soluție de sulfat feros (sare Mohr), se acidulează cu acid sulfuric pînă la 20%. Se astupă vasul și, după 5—10 min, se retitrează excesul de Fe^{2+} cu permanganat. Reacția care are loc este :



$$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$



$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O \qquad E_0 = 1{,}45 \text{ V} \quad (pH = 0).$$

Reacția este înceată, dar viteza se mărește în prezență de catalizatori ($RuCl_3$; OsO_4). Prin calcul se obține :

$$g\ MClO_3 = \frac{n \cdot T \cdot MClO_3}{6 \cdot Fe},$$

unde n și T sînt ml și respectiv titrul soluției de $FeSO_4$ oxidat de clorat și exprimat în fier.

La fel se procedează și în cazul dozării CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$:

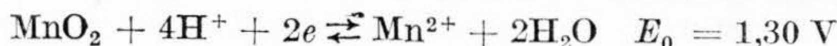
$$g\ M_2CrO_4 = \frac{n \cdot T \cdot M_2CrO_4}{6 \cdot Fe} \quad \text{sau} \quad g\ M_2Cr_2O_7 = \frac{n \cdot T \cdot M_2Cr_2O_7}{6 \cdot Fe}.$$

b. *Dozarea bioxidului de mangan*. Substanța de analizat (piroluzita) fin pulverizată se cîntărește, se introduce într-un flacon, se adaugă puțin $NaHCO_3$, se acidulează și se introduce un exces de $FeSO_4$, soluție titrată. În același timp se degajă CO_2, care împiedică oxidarea Fe^{2+} cu oxigenul din aer. După ce MnO_2 s-a dizolvat, se procedează la titrarea excesului de Fe^{2+} cu soluție de permanganat.

Pe baza reacției



$$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ = Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$$



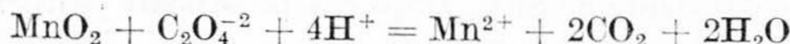
$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O \quad E_0 = 1{,}30 \text{ V}$$

se face calculul

$$g\,MnO_2 = \frac{n \cdot T \cdot MnO_2}{Fe},$$

în care n și T sînt ml și respectiv titrul soluției de $FeSO_4$ oxidat de MnO_2, exprimat în fier.

Dozarea MnO_2 se poate face în mod asemănător folosind acid oxalic titrat, în exces:



$$MnO_2 + C_2O_4^{-2} + 4H^+ = Mn^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O$$

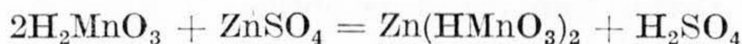
c. *Dozarea nitriților*. În 20—30 ml soluție de permanganat se introduce soluția de nitrit (permanganatul să rămînă în exces), se acidulează cu 5—10 ml H_2SO_4 1 n, se închide flaconul și după 15 minute de repaus se retitrează excesul de permanganat cu acid oxalic sau iodometric (v. acolo).

III.9.2. În mediu slab acid sau neutru

Dozarea manganului. Soluția care conține sare de Mn(II) se neutralizează cu 1—2 g ZnO pînă cînd rămîne puțin oxid de zinc în suspensie. Se acidulează slab cu 2—3 picături de HNO_3(d = 1,2), se adaugă 10 ml dintr-o soluție de 10% $ZnSO_4$, se diluează la ~200 ml și se încălzește pînă aproape de fierbere. Se titrează cu permanganat, sub agitare, pînă cînd soluția deasupra precipitatului brun se colorează în slab roz. Acum se adaugă 0,5 ml acid acetic glacial și se titrează mai departe pînă ce culoarea roză a soluției persistă. Reacțiile sînt:



$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 7H_2O = 5H_2MnO_3 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$



$$2H_2MnO_3 + ZnSO_4 = Zn(HMnO_3)_2 + H_2SO_4$$

$$g\,Mn = \frac{n \cdot T \cdot 27{,}465}{52{,}677},$$

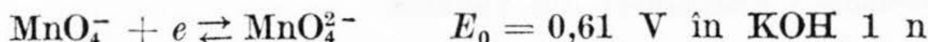
unde n și T sînt ml și respectiv titrul soluției de permanganat folosită. În mediu neutru, echivalentul redox este:

$$\frac{KMnO_4}{3} = \frac{158{,}03}{3} = 52{,}677 \text{ și } \frac{Mn^{2+}}{2} = \frac{54{,}93}{2} = 27{,}465.$$

Se probează dacă ZnO, $ZnSO_4$ și acidul acetic nu consumă permanganat.

III.9.3. În mediu alcalin

În astfel de mediu permanganatul reacționează cu un singur electron:

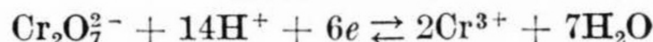


$$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{2-} \qquad E_0 = 0{,}61 \text{ V în KOH 1 n}$$

În mediu alcalin se pot oxida și doza o serie de substanțe organice (acid salicilic, fenol, glicol, glicerină, mulți hidrați de carbon).

III.10. Bicromatometric

În oxidometrie se folosesc mult mai puțin soluții titrate de $K_2Cr_2O_7$, dar are marele avantaj că soluția se poate face numai prin cîntărirea bicromatului, la balanța analitică, în cantitatea corespunzătoare normalității dorite. Pe lîngă aceasta, soluțiile de bicromat sînt foarte stabile timp de mai mulți ani. Reacția de oxido-reducere a $K_2Cr_2O_7$ este



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E_0 = 1{,}07 \text{ V în } H_2SO_4 \text{ n} \quad \text{și} \quad E_0 = 1{,}04 \text{ V în HCl n.}$$

Echivalentul redox al bicromatului este

$$\frac{K_2Cr_2O_7}{6} = \frac{294{,}22}{6} = 49{,}037.$$

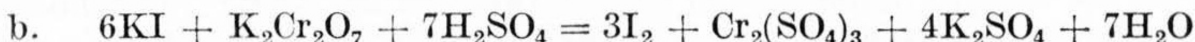
În mediu acid reacția se petrece cu viteză mare spre dreapta, în mediu alcalin spre stînga. Titrările se fac în mod obișnuit la pH = 0 și se folosește ca indicator difenilamina sau acidul difenil-amin-sulfonic etc.

Controlul titrului soluției de bicromat de potasiu se poate face cu sare Mohr sau iodometric, pe baza reacțiilor următoare:



a. $$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

în prezență de H_3PO_4, indicator difenil-amina.



b. $$6KI + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

La soluția de KI se adaugă un volum măsurat din soluția de $K_2Cr_2O_7$, se ține 4—5 minute la întuneric și se titrează iodul separat cu tiosulfat titrat, indicator amidon.

III.10.1. Dozarea fierului

Dozarea cu bicromat este îndeosebi folosită datorită stabilității soluției reactiv, folosirii unui indicator intern; bicromatul nu oxidează, în general, substanțele organice ce s-ar găsi în minereul de fier și nu oxidează nici V^{4+}. Pentru analiză se procedează după cum urmează:

În probele care conțin atît Fe^{2+} cît și Fe^{3+}, se titrează pe o probă Fe^{2+} iar pe altă probă, după reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}, se determină fierul total.

La o probă cu soluție de fier se adaugă 10 ml H_2SO_4 6 n, 5 ml H_3PO_4 (85%) și cîteva picături de indicator. Se titrează cu bicromat pînă cînd culoarea albastră a indicatorului nu se mai intensifică. Astfel se determină $Fe^{2+} \cdot Fe^{3+}$ se reduce și se titrează fierul total.

III.10.2. Dozarea vanadiului din vanadați

Proba de vanadat se acidulează cu H_2SO_4 pînă la 3 n. Se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de Fe^{2+} (sare Mohr), se adaugă 15 ml de H_3PO_4 conc. și se titrează excesul cu bicromat, indicator difenil-amina.

Oxidînd ionii Fe^{2+}, vanadații (V^{5+}) se reduc la V^{4+}, conform reacției :



$$2FeSO_4 + 2H_3VO_4 + 3H_2SO_4 = 2VOSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

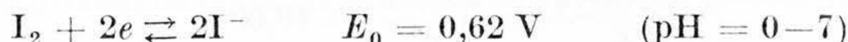
de unde

$$g\,V = \frac{n \cdot T \cdot 50{,}95}{55{,}84},$$

unde masa echivalentă a V este 50,95 g, a Fe, 55,84 g, iar n și T sînt volumul și respectiv titrul soluției de sare Mohr.

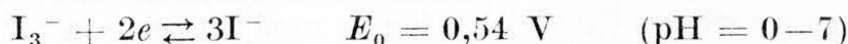
III.11. Iodometrie

Metoda iodometrică are o largă utilizare practică, fiind comodă și foarte exactă. În principiu, metoda se bazează pe sistemul redox :



$$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^- \qquad E_0 = 0{,}62\ V \qquad (pH = 0-7)$$

sau, în soluții de iodură conținînd ionul I_3^-, reacția redox este :

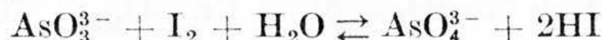


$$I_3^- + 2e \rightleftarrows 3I^- \qquad E_0 = 0{,}54\ V \qquad (pH = 0-7)$$

În aceste reacții, iodul este oxidant, iar substanțele care au un potențial mai mic decît + 0,54 V, vor fi oxidate de către iod și se vor putea determina ușor, de exemplu : S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} etc.

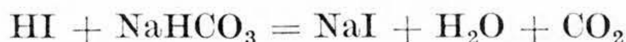
Substanțele care au potențialul redox mai mare, cum sînt ionii MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, BrO_3^-, IO_3^- etc., separă iodul, care poate fi titrat ușor.

Reațiile de oxidare cu iod decurg pe seama oxigenului din apă, formîndu-se în același timp și acid iodhidric conform reacției :



$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightleftarrows AsO_4^{3-} + 2HI$$

care este puternic și favorizează reacția inversă. Pentru a împiedica această reacție inversă, se adaugă în soluția de titrat $NaHCO_3$, deoarece acidul iodhidric este transformat în iodură :



$$HI + NaHCO_3 = NaI + H_2O + CO_2$$

Nu se adaugă NaOH sau Na_2CO_3 pentru că aceste substanțe reacționează și cu iodul (cînd $pH > 8$) ducînd la rezultate eronate.

Sfîrșitul reacției dintre substanța de analizat și iod, în prezență de iodură, este determinat cu ajutorul amidonului, care formează un compus colorat intens albastru, de forma $[(C_6H_{10}O_5)_4I]_4 \cdot KI$. Sensibilitatea indicatorului este mare, punîndu-se în evidență circa 1,5 mg iod la litru de soluție $\sim 10^{-5}$ n, acidulată cu HCl sau H_2SO_4. Creșterea temperaturii soluției de

titrat sau prezența alcoolului metilic sau etilic micșorează sensibilitatea indicatorului.

Prepararea soluției de amidon. Într-un mojar se freacă circa 2 g amidon cu puțină apă, la care se adaugă 0,01 g HgI_2 sau $ZnCl_2$ (conservanți), se toarnă într-un balon ce conține un litru de apă distilată în fierbere, agitîndu-se mereu. Se fierbe încă cîteva minute, se astupă balonul și se lasă în repaus pînă a doua zi. Excesul de amidon se depune și soluția perfect limpede se decantează în sticle mici (50—100 ml), care se astupă cu un dop de vată, se sterilizează timp de 45—60 min la etuvă, apoi sticluțele se astupă bine și se parafinează. Soluția de amidon astfel preparată se poate păstra multe luni fără să-și schimbe proprietatea de a se colora cu iod în albastru.

Din această soluție se adaugă cîte 5 ml și cîteva picături (3—5) de KI 0,01 m, la 100 ml soluție de titrat.

Amidonul solubil, preparat special, se dizolvă la rece în apă, formînd o soluție de 1%.

Dacă în soluția de analizat se intoduc cîțiva ml dintr-un dizolvant nemiscibil cu apa (CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6, eter de petrol), aceștia dizolvă iodul, colorîndu-se în violet. La titrarea iodului cu tiosulfat, sfîrșitul titrării este indicat prin dispariția culorii violete a indicatorului.

Tot ca indicator în iodometrie se poate folosi o soluție alcoolică 0,2% de *α-naftol-flavonă*, care cu iodul dă un compus colorat tot în albastru. Acest indicator este însă mai sensibil decît amidonul și se poate folosi la titrarea soluțiilor mai diluate de iod (10^{-3} n) sau la titrarea iodometrică a soluțiilor colorate, în lumină ultravioletă, cînd la un exces de iod fluorescența albastră a indicatorului dispare.

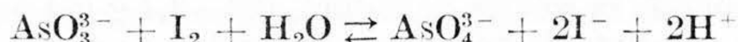
În același mod se folosește și *rodamina B*, a cărei fluorescență roșie la lumina ultravioletă dispare cu un mic exces de iod.

Pentru titrări iodometrice sînt necesare două soluții principale titrate: soluția de iod 0,1 n și de tiosulfat 0,1 n.

III.11.1. Prepararea și stabilirea titrului soluției de iod 0,1 n

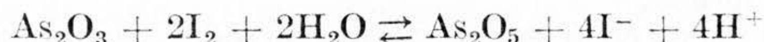
a. Se dizolvă aprox. 12,7 g iod pur (sublimat de 2—3 ori) într-o soluție de 25 ml apă conținînd circa 40 g KI. Se agită pînă se dizolvă tot iodul și apoi se aduce la 1 l apă distilată. Se omogenizează și se păstrează în sticlă brună cu dop de sticlă șlefuit, ferită de lumină.

b. *Stabilirea titrului soluției 0,1 n de iod cu arsenit.* Se cîntăresc 3—4 probe de circa 0,2 g As_2O_3 purificat și se dizolvă în cîțiva mililitri soluție de Na_2CO_3 2n. Se neutralizează cu un volum egal de H_2SO_4 2n, se adaugă 2—3 g $NaHCO_3$, 5 ml soluție de amidon și se titrează cu soluție de iod pînă la culoarea albastră persistentă. Reacția pe baza căreia se fac calculele este:



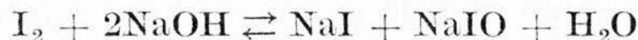
$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightleftarrows AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

sau



$$As_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O \rightleftarrows As_2O_5 + 4I^- + 4H^+$$

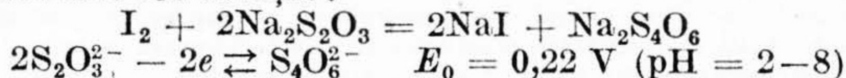
Dacă pH > 8, are loc un consum mai mare de iod din cauza reacției



$$I_2 + 2NaOH \rightleftarrows NaI + NaIO + H_2O$$

de aceea nu se titrează cu tiosulfat în mediu alcalin, deoarece tiosulfatul s-ar oxida pînă la sulfat.

c. *Stabilirea titrului soluției 0,1 n de iod cu tiosulfat.* Într-un vas conic cu dop șlefuit se măsoară cu biureta, 25—30 ml soluție de iod, se adaugă un volum egal de apă și se titrează cu o soluție de tiosulfat 0,1 n pînă ce culoarea brună a iodului virează la galben-pai. Se adaugă 5 ml soluție de amidon și se continuă titrarea pînă la virajul culorii din albastru la incolor. Are loc reacția :



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

$$2S_2O_3^{2-} - 2e \rightleftarrows S_4O_6^{2-} \quad E_0 = 0{,}22\ V\ (pH = 2-8)$$

Titrul soluției de iod se calculează cu relația :

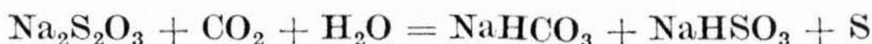
$$T = \frac{n_1 \cdot T_1}{n},$$

unde n_1 este numărul mililitrilor și T_1, titrul soluției de tiosulfat, iar n numărul mililitrilor din soluția de iod luat în probă.

III.11.2. Prepararea și stabilirea titrului soluției 0,1 n tiosulfat

a. Se dizolvă 25 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ p.a. într-un litru de apă distilată proaspăt fiartă și răcită. Se adaugă 0,2 g Na_2CO_3 la 1 litru soluție de tiosulfat. După cca două ore se stabilește titrul care trebuie verificat periodic.

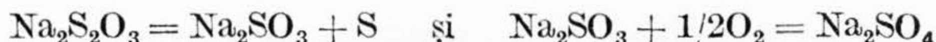
Soluția de tiosulfat se păstrează în vase închise (flacon legat cu biureta) ferite de lumină (sticle brune), deoarece CO_2 din aer descompune încet tiosulfatul cu depunere de sulf :



$$Na_2S_2O_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NaHSO_3 + S$$

reacție accelerată de lumină.

Însuși oxigenul din aer duce la descompunere :



$$Na_2S_2O_3 = Na_2SO_3 + S \quad \text{și} \quad Na_2SO_3 + 1/2O_2 = Na_2SO_4$$

De asemenea și unele microorganisme produc o descompunere, de aceea uneori se recomandă ca prepararea și păstrarea soluției de tiosulfat să se facă în sticle sterilizate.

b. *Stabilirea titrului de tiosulfat 0,1 n cu iod.* Într-un tub mic cu dop rodat, se introduc 2—3 g KI p.a. (fără iodat) și se adaugă 0,5 ml apă. Prin dizolvarea iodurii în apă are loc o scădere puternică a temperaturii. De aceea tubușorul cu iodură se lasă 15—20 min lîngă balanță spre a reveni la temperatura ambiantă. Se șterge în exterior abureala cu o hîrtie de filtru și se cîntărește la balanța analitică. Acum, se ridică dopul și se introduce în tubușor, în soluția de iodură, 0,3—0,4 g iod pur (resublimat), care se dizolvă imediat. Se acoperă tubușorul și se cîntărește din nou la balanța analitică. Prin diferența celor două cîntăriri avem cantitatea de iod luată în probă.

Într-un flacon conic mai mare, cu dop rodat, care conține circa 200 ml apă și 1—2 g KI, se intoduce cu atenție tubușorul cu proba de iod, ținînd vasul înclinat. În momentul cînd începe să alunece tubușorul, se scoate dopul lui lăsînd și dopul să cadă în apa din vas. Soluția de iod obținută astfel se titrează cu soluția de tiosulfat 0,1 n. Spre sfîșitul titrării se introduce și soluția de amidon. Calcularea titrului, în iod, se face pe baza reacției dată la titrarea iodului cu tiosulfat (v. mai sus).

c. *Stabilirea titrului soluției de tiosulfat cu bicromat de potasiu.* Se cîntăresc 3—4 probe a 0,15—0,20 g $K_2Cr_2O_7$ p.a. Fiecare probă se dizolvă în 50 ml apă, într-un vas conic mai mare cu dop șlefuit. Se adaugă 2—3 g KI chimic pură (fără iodat) și 15 ml HCl 2n. Se astupă vasul, se agită bine și se lasă în repaus, la întuneric, timp de 5—10 minute. Apoi se diluează cu 250—300 ml apă și se titrează cu tiosulfat în prezență de amidon. Reacția care dă cantitatea de iod pus în liberate în fiecare probă este :



$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14HCl = 3I_2 + 8KCl + 2CrCl_3$$

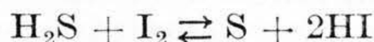
și pe baza acesteia se calculează titrul de tiosulfat de sodiu.

III.12. Titrări iodometrice

Prin titrări directe sau indirecte cu soluție de iod se pot doza *toți anionii reducători* cu sulf : H_2S, sulfurile solubile și insolubile în apă, sulfiții și SO_2, tiosulfații, apoi As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+} etc. Oxidanții acționînd asupra KI, pun în libertate iod, care se poate titra cu tiosulfat.

III.12.1. Dozarea H_2S din soluții apoase, dintr-un amestec de gaze sau din sulfuri

Se recomandă folosirea soluțiilor foarte diluate, pentru a evita reacția dintre iod și sulful rezultat :



$$H_2S + I_2 \rightleftarrows S + 2HI$$

cînd iodul poate fi inclus în sulf.

a. *Dozarea din soluții apoase.* La un volum măsurat de soluție de iod se adaugă un volum măsurat din soluția de H_2S. Iodul trebuie să fie în exces față de cel necesar oxidării, iar excesul se retitrează cu tiosulfat. Echivalentul H_2S este 17,04, iar al iodului 126,92, deci

$$g\,H_2S = \frac{n \cdot T \cdot 17{,}04}{126{,}92},$$

n și T fiind nr. de ml și respectiv titrul soluției de iod.

b. La un volum de soluție diluată de H_2S se adaugă o soluție de acetat de cadmiu 1%, se agită și se lasă în repaus 3—4 ore. Se filtrează CdS formată, se spală și hîrtia cu precipitatul de sulfură se introduce într-un vas de titrare, se adaugă un exces de soluție de iod, se acidulează cu HCl (1 : 1), pînă la concentrație normală și se titrează excesul de iod cu tiosulfat.

c. Pentru *dozarea H_2S din aer poluat sau alt amestec de gaze,* se trece un volum măsurat (rotametru, flowmetre) din gazul de analizat, prin soluția de acetat de cadmiu și se procedează ca la b. La calcule se ține seama de volumul de gaz barbotat.

d. *H_2S din sulfurile solubile în apă.* Soluția diluată a unei sulfuri se acidulează cu acid acetic ($\sim$1 n) și se titrează direct cu iod, indicator amidon. Sau, soluția de iod se acidulează în prealabil cu HCl pînă la 0,1 n acid, pentru a neutraliza baza rezultată din hidroliza sulfurii solubile, evitînd astfel formarea de hipoiodit care oxidează tiosulfatul la sulfat. E bine să se procedeze după cum urmează : un volum anumit din soluția de iod se aci-

dulează cu acid acetic (10%), se adaugă soluția măsurată de sulfură, se ține la întuneric 5—10 minute și se titrează excesul de iod cu tiosulfat.

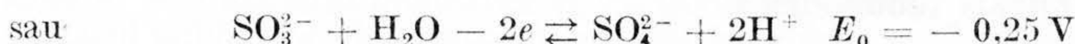
e. *Sulfurile greu solubile în apă*, naturale sau precipitate și spălate, se aduc într-un vas de titrare, se adaugă un exces de soluție de iod, se acidulează, se agită, se lasă să stea un timp în repaus și se retitrează excesul de iod.

III.12.2. Dozarea SO_2 și sulfiților

SO_2 în soluție apoasă diluată se află ca acid sulfuros, care reacționează cu iodul astfel:

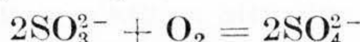


$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + 2HI$$



sau $$SO_3^{2-} + H_2O - 2e \rightleftarrows SO_4^{2-} + 2H^+ \quad E_0 = -0{,}25\,V$$

Această reacție induce și reacția:



$$2SO_3^{2-} + O_2 = 2SO_4^{2-}$$

Se procedează astfel: soluția de sulfit se adaugă în soluția de iod în exces, acidulată în prealabil, și se retitrează excesul de iod.

III.12.3. Dozarea unui amestec de compuși cu sulf

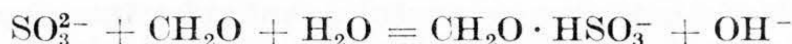
a. *Sulfură și sulfit.* Se determină mai întîi sulfura solubilă precipitată cu o soluție de acetat de cadmiu (v.p. 219). Sulfura de cadmiu se spală bine cu o soluție de 5% alcool, pentru a împiedica oxidarea sulfitului.

Precipitarea CdS se face cu o suspensie de carbonat de cadmiu proaspăt preparată. CdS rezultată astfel are o putere de absorbție mai mică pentru sulfiți și se filtrează mai ușor. Se spală cu alcool 50%, apoi se procedează ca mai sus.

Pe altă probă din amestec se dozează suma ($S^{2+} + SO_3^{2-}$), adăugînd soluție acidă de iod și retitrînd excesul de iod. Din cantitatea totală de iod obținută aici se scade iodul consumat de sulfură și se deduce iodul corespunzător sulfitului.

b. *Sulfit și tiosulfat.* Pe o probă se dozează suma lor cu soluție acidă de iod în exces.

Altă probă se neutralizează (la fenolftaleină) și se adaugă 5 ml soluție de 35—45% aldehidă formică. Culoarea roz a fenolftaleinei se intensifică datorită reacției:



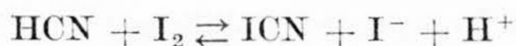
$$SO_3^{2-} + CH_2O + H_2O = CH_2O \cdot HSO_3^- + OH^-$$

Se decolorează cu acid acetic, se adaugă încă 20 ml de acid acetic 10% și se titrează repede cu soluție de iod și amidon, pînă la culoarea albastră persistentă 5 min. Prin diferență se obține iodul corespunzător sulfitului.

III.12.4. Determinarea HCN și a cianurilor

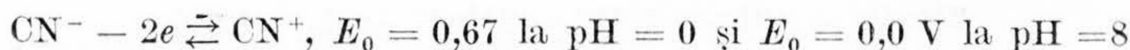
Soluția de HCN sau de cianură se alcalinizează cu $NaHCO_3$ și Na_2CO_3 pînă la pH ~10, apoi se titrează direct cu soluție de iod în prezență de CCl_4 ($CHCl_3$, C_6H_6) pînă la culoarea violetă a dizolvantului organic. Nu se folosește amidonul ca indicator, deoarece pe măsură ce scade concentra-

ția CN^-, viteza de reacție scade mult și rezultă erori. Reacția care are loc este :



$$HCN + I_2 \rightleftarrows ICN + I^- + H^+$$

Pentru sistemul redox



$$CN^- - 2e \rightleftarrows CN^+, \ E_0 = 0{,}67 \text{ la pH} = 0 \text{ și } E_0 = 0{,}0 \text{ V la pH} = 8$$

deci echilibrul se deplasează mai mult spre dreapta, pe măsură ce crește pH-ul. Prin calcul rezultă :

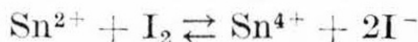
$$g\ CN^- = \frac{n \cdot T \cdot 13{,}009}{126{,}92},$$

unde 13,00 g este echivalentul redox al CN^-.

III.12.5. Dozarea As^{3+}, Sb^{3+} sau Sn^{2+}

Se procedează ca la stabilirea titrului soluției de iod cu As_2O_3.

Pentru determinarea *Sn*, *Sn^{2+} sau Sn^{4+}*, în soluție de acid clorhidric, staniul metalic se dizolvă la Sn^{2+} care se titrează direct cu iod, conform reacției



$$Sn^{2+} + I_2 \rightleftarrows Sn^{4+} + 2I^-$$

Titrarea se execută în atmosferă de CO_2, pentru a se evita oxidarea Sn^{2+} cu oxigenul din aer. Se folosește un exces de iod.

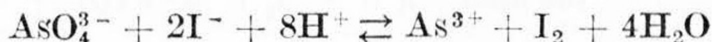
Sărurile de Sn^{4+} se reduc în prealabil cu fier.

III.13. Titrarea iodometrică indirectă

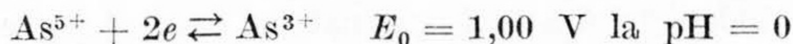
Foarte multe substanțe oxidante în prezență de iodură de potasiu pun iod în libertate, care se retitrează cu tiosulfat și amidon. De exemplu : CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, MnO_2, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, H_2O_2, Cl_2, Br_2 ; unele metale : Mg, Ba, Pb, Fe etc.

III.13.1. Dozarea As^{5+}, Sb^{5+}, Fe^{3+}

Un volum de 10 ml (0,1 m) de arseniat se acidulează cu 15 ml HCl conc. (concentrația acidului în probă să fie > 4n) și puțin $NaHCO_3$ pentru ca CO_2 să îndepărteze aerul, deoarece $4HI + O_2 = 2H_2O + I_2$. Se adaugă 1 g KI (în 10 ml apă) și după 5 min se mai adaugă $NaHCO_3$ și se titrează iodul pus în libertate :



$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 8H^+ \rightleftarrows As^{3+} + I_2 + 4H_2O$$



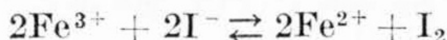
$$As^{5+} + 2e \rightleftarrows As^{3+} \quad E_0 = 1{,}00 \text{ V la pH} = 0$$

Se procedează la fel și cu sărurile de Sb^{5+} :



$$Sb^{5+} + 2I^- \rightleftarrows I_2 + Sb^{3+} \quad E_0 = 0{,}80 \text{ V în HCl 3n}$$

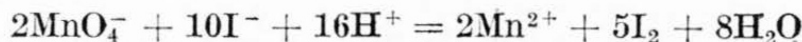
Dozarea Fe^{3+}. La 100 ml soluție de sare ferică (circa 1 g) se adaugă 10 ml HCl 2 n și 2 g KI ; se lasă să stea aprox. o oră în flacon acoperit cu dop șlefuit. Iodul separat se titrează cu tiosulfat :



$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + I_2$$

III.13.2. Dozarea iodometrică a CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-

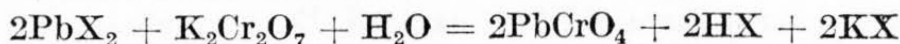
Se procedează la fel ca pentru stabilirea titrului soluției de tiosulfat cu bicromat de potasiu (v. acolo). Pentru MnO_4^- avem reacția:



$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$$

Determinarea iodometrică a cromaților (bicromatului) poate fi folosită pentru determinarea ionilor Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, SO_4^{2-}. De exemplu:

a. *Dozarea plumbului*. Într-un balon cotat de 100 ml se introduc 10 ml din soluția sării de plumb (0,1 m), se adaugă 2 ml acid acetic diluat și 1 g acetat de sodiu. Se fierbe și se adaugă 15—20 ml soluție de $K_2Cr_2O_7$ 0,1n. După răcire se diluează cu apă pînă la semn, se omogenizează și se filtrează pe filtru de hîrtie uscată. Primii 10—12 ml se îndepărtează și din soluția filtrată în continuare se ia o cotă parte și se dozează iodometric excesul de bicromat. Prin diferență se află bicromatul intrat în reacție cu plumbul pe baza căruia se fac calculele.

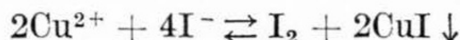


$$2PbX_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2PbCrO_4 + 2HX + 2KX$$

Pentru un atom de plumb corespund 3 atomi de iod.

III.13.3. Determinarea iodometrică a cuprului

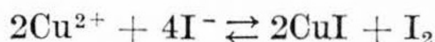
Sărurile de Cu(II) oxidează iodura conform reacției:



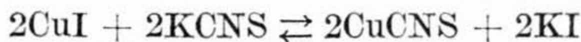
$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftarrows I_2 + 2CuI\downarrow$$

Se procedează astfel: la 20—25 ml soluție de sare de cupru (II) ($\sim$0,1 n) se adaugă 3—4 ml H_2SO_4 2 n și apă pînă la 40 ml. Apoi se adaugă 12—15 ml soluție de KCNS 10% și 0,2—0,5 g KI. Iodul pus în libertate se titrează cu tiosulfat. Soluțiile nu trebuie să fie prea diluate.

Pentru a se consuma mai puțină KI se adaugă KCNS, deoarece CuCNS este mult mai puțin solubilă decît CuI. Conform reacțiilor



$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftarrows 2CuI + I_2$$

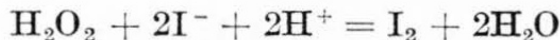


$$2CuI + 2KCNS \rightleftarrows 2CuCNS + 2KI$$

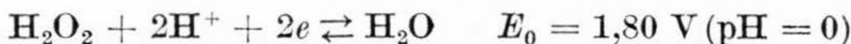
iodura de potasiu se regenerează pe măsura titrării și reacționează cu noi cantități de Cu^{2+}, pînă cînd tot cuprul se transformă în CuCNS.

III.13.4. Determinarea iodometrică a H_2O_2 și peroxizilor

Determinarea iodometrică a apei oxigenate se bazează pe reacția



$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$$



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2O \qquad E_0 = 1,80\ V\ (pH = 0)$$

Mod de lucru: 10 ml apă oxigenată (perhidrol) se diluează la 100 ml. 10 ml din această soluție se acidulează cu 5—10 ml H_2SO_4 2 n, se adaugă 1—2 g KI în 10 ml apă și după 5—10 min se titrează cu tiosulfat, iodul rezultat din reacție. Viteza reacției se poate mări prin catalizarea cu 2—3 picături molibdat de amoniu 1 m.

Pentru a se exprima concentrația apei oxigenate în volume de oxigen, raționăm astfel :

Dacă 2 moli H_2O_2 produc 1 mol O_2, atunci, conform reacției redox, în n_1 ml apă oxigenată analizată, avem :

$$\frac{n \cdot T \cdot 17{,}008}{126{,}92} \quad g\,H_2O_2,$$

iar pentru 100 ml soluție de apă oxigenată nediluată, se află :

$$\frac{100 \cdot n \cdot T \cdot 17{,}008}{n_1 \cdot 126{,}92} \quad g\,H_2O_2,$$

dar din 2 moli H_2O_2 = 68,032 g H_2O_2 se produc 22,39 l oxigen, atunci vom avea :

$$\frac{100 \cdot n \cdot T \cdot 17{,}008 \cdot 22{,}39}{n_1 \cdot 68{,}032 \cdot 126{,}92} = \frac{n \cdot T \cdot 559{,}75}{n_1 \cdot 126{,}92} \quad l\,O_2$$

la zero grade și presiune de o atmosferă.

III.13.5. Determinarea iodometrică a altor oxidanți

a. *Apa de clor sau de brom* se dozează amestecînd un volum măsurat din apa de clor (de brom) cu o soluție de KI în exces (să nu se simtă miros de iod), care leagă tot iodul, rezultat prin oxidare, sub formă de complex $KI \cdot I_2$ și se titrează iodul cu tiosulfat. Un mol I_2 corespunde la un mol de Cl_2 (Br_2).

b. *Determinarea clorului activ din clorura de var, CaCl(OCl) sau hipoclorit de calciu.* Clorura de var sub acțiunea acizilor pune clor în libertate :



$$CaCl(OCl) + 2H^+ = Ca^{2+} + Cl_2 + H_2O$$

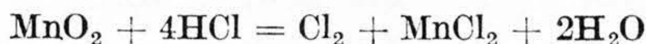
Calitatea clorurii de var depinde de cantitatea de clor degajat astfel.

Proba de clorură de var, cîntărită, se freacă cu puțină apă pînă se formează o pastă care se antrenează cantitativ cu apă într-un vas de titrare. Se adaugă 2—3 g KI și se acidulează cu 2—3 ml de HCl conc. (1 : 1). Iodul eliberat se titrează cu tiosulfat 0,1 n.

$$Cl\% = \frac{n \cdot T \cdot 100}{a},$$

unde a = grame clorură de var, n și T volumul și respectiv titrul soluției de tiosulfat.

c. *Dozarea iodometrică a peroxizilor.* Piroluzita MnO_2, bioxidul de plumb PbO_2 etc., la fierbere cu acid clorhidric pun clor în libertate. Clorul se distilă și se prinde în soluție de KI, iar iodul rezultat se titrează cu tiosulfat de sodiu. Calculele se fac pe baza reacțiilor :



$$MnO_2 + 4HCl = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$



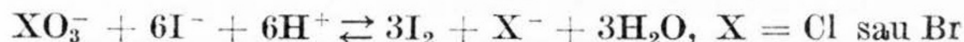
$$Cl_2 + 2KI = I_2 + 2KCl$$

— Dozarea se poate realiza astfel : piroluzita (sau PbO_2) foarte fin pulverizată și cîntărită (0,2—0,3 g), se amestecă cu $NaHCO_3$, se adaugă

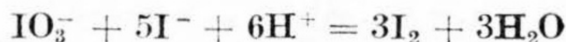
20 ml H_3PO_4 4 n și 2—3 g KI în 10 ml apă. După dizolvarea totală se mai adaugă $NaHCO_3$ și iodul rezultat se titrează cu tiosulfat.

III.13.6. Dozarea iodometrică a cloraților, bromaților și iodaților

Titrările și calculele se fac pe baza reacțiilor :



$$XO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightleftarrows 3I_2 + X^- + 3H_2O, \; X = Cl \text{ sau } Br$$

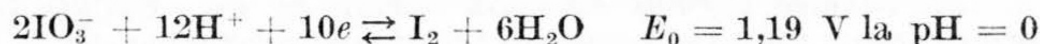


$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$

Titrările se fac în atmosferă de CO_2, prin adăugare de $NaHCO_3$, pentru a împiedica acțiunea oxigenului din aer, care poate oxida iodura și ar duce la rezultate eronate.

III.14. Iodatometrie

Iodatul de potasiu sau de sodiu, stabil în soluții neutre, devine un puternic oxidant în soluții acide, conform reacțiilor :



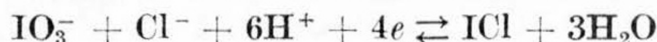
$$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftarrows I_2 + 6H_2O \qquad E_0 = 1{,}19 \text{ V la pH} = 0$$

În soluții de HCl 4—5 n iodatul reacționează cu $4e$:



$$IO_3^- + 6H^+ + 4e \rightleftarrows I^+ + 3H_2O \qquad E_0 = 1{,}23 \text{ V}$$

sau mai bine

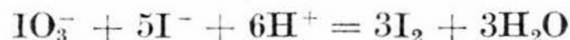


$$IO_3^- + Cl^- + 6H^+ + 4e \rightleftarrows ICl + 3H_2O$$

Iodatul de potasiu p.a. poate fi folosit pentru obținerea soluțiilor de normalitate dorită, numai prin cîntărire la balanța analitică.

Echivalentul redox al iodatului este $KIO_3/5$, după prima reacție, sau $KIO_3/4$ după a doua. Prin urmare, pentru o soluție 0,1 n se vor cîntări $214{,}02/5 = 42{,}80$ g KIO_3 sau $214{,}02/4 = 53{,}505$ g KIO_3. Dacă se folosește biiodatul de potasiu $KIO_3 \cdot HIO_3 (= 389{,}95)$, atunci se vor cîntări cantitățile corespunzătoare : 38,995 g, respectiv 48,744 g.

Stabilirea titrului, în soluția slab acidă, se poate face iodometric : la 25—30 ml din soluția de iodat 0,1 n se adaugă KI, se acidulează cu 5—7 ml HCl n sau H_2SO_4 n și iodul rezultat se titrează cu tiosulfat

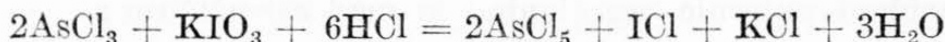


$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$

În mediu puternic acid, stabilirea titrului soluției de iodat se face cu As_2O_3 p.a. uscat la 110°, astfel :

Se cîntăresc probe de 0,1—0,2 g As_2O_3, se introduce fiecare probă într-un flacon cu dop șlefuit, se adaugă soluție 10 % de $NaHCO_3$ ($+Na_2CO_3$) și se încălzește pe baie de apă pînă cînd se dizolvă. Se acidulează cu HCl conc. în așa fel ca să se obțină concentrația acidului de 4—5 n. Se adaugă

5 ml $CHCl_3$ (CCl_4) și se titrează, sub agitare puternică, cu soluție de iodat, pînă cînd culoarea cloroformului dispare (violet → incolor). Are loc reacția următoare :



$$2AsCl_3 + KIO_3 + 6HCl = 2AsCl_5 + ICl + KCl + 3H_2O$$

iar titrul soluției de iodat va fi :

$$t = \frac{a \cdot 214{,}02}{n \cdot 197{,}82}$$

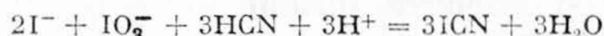
unde a este cantitatea de As_2O_3, cu masa moleculară 197,82, iar n și 214,02 reprezintă numărul de mililitri iodat, respectiv masa sa moleculară.

În soluții slab acide se pot executa puține dozări cu iodat. De exemplu, iodurile și bromurile solubile. În soluții puternic acide se pot realiza mult mai multe dozări cu iodat de potasiu sau de sodiu. Astfel :

III.14.1. Dozarea iodurilor, As^{3+}, Sb^{3+}

Se execută ca la stabilirea titrului iodatului cu arsenit (As_2O_3).

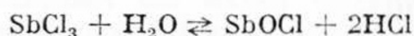
a. *Dozarea iodurilor* (și a Sb^{3+}) se poate realiza mai comod *în prezență de cianură de potasiu*. Se poate lucra în soluții mult mai slab acide : proba cîntărită de iodură se dizolvă cu puțină apă, într-un flacon cu dop șlefuit, se adaugă un volum egal de HCl (H_2SO_4) 2–3 n, plus 2 g NaCl la 100 ml soluție și 7 ml soluție de KCN 0,5 m și 5 ml soluție de amidon sau 5 ml cloroform. Se titrează cu soluție de iodat, agitînd puternic, pînă la decolorarea indicatorului, de la albastru, respectiv de la violet, la incolor. Reacția este :



$$2I^- + IO_3^- + 3HCN + 3H^+ = 3ICN + 3H_2O$$

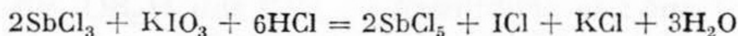
Titrarea iodurilor se poate face și *în prezență de acetonă*, dar finalul titrării se prinde mai greu.

b. La *dozarea Sb^{3+}* cu iodat în prezență de cianură, pentru a împiedica hidroliza stibiului



$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl + 2HCl$$

se adaugă acid tartric care complexează stibiul. Se mărește viteza de reacție dacă spre sfîrșitul reacției se adaugă 5 ml soluție de ICl 0,5 m, continuîndu-se titrarea cu iodat pînă la decolorarea cloroformului. Are loc reacția :



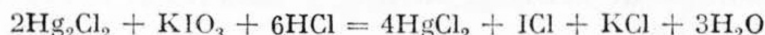
$$2SbCl_3 + KIO_3 + 6HCl = 2SbCl_5 + ICl + KCl + 3H_2O$$



$$Sb^{3+} - 2e \rightleftarrows Sb^{5+} \qquad E_0 = 0{,}80 \text{ V în HCl 3 n}$$

Soluția de ICl se obține în modul următor : 2,14 g KIO_3 (1 mol) și 2,4 g KI (2 mol) se dizolvă în 25 ml apă într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 20 ml HCl conc. și 1 ml cloroform și se titrează cu KIO_3 0,025 m pînă la decolorarea indicatorului. Astfel tot iodul trece în ICl. Soluția se păstrează în sticlă brună.

c. *Dozarea mercurului monovalent.* Se cîntărește 0,1–0,2 g sare de Hg(I), se adaugă apă, se acidulează cu HCl conc., pînă la 15–20% HCl, se adaugă 5 ml cloroform și se titrează, sub agitare puternică, cu soluție de iodat pînă la decolorarea cloroformului.
Reacția este



$$2Hg_2Cl_2 + KIO_3 + 6HCl = 4HgCl_2 + ICl + KCl + 3H_2O$$

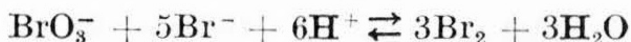
iar cantitatea de calomel este dată prin relația :

$$g\ Hg_2Cl_2 = \frac{n \cdot T \cdot 472{,}13}{214{,}02}$$

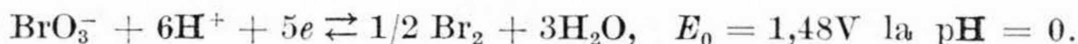
n și T, volumul și titrul KIO_3 ; 472,13 este masa moleculară a Hg_2Cl_2 și 214,02 cea a KIO_3.

III.15. Bromatometrie

În loc de iodat se poate folosi în acelaşi scop şi bromat de potasiu, care este un oxidant puternic, reacţionînd în mod asemănător:



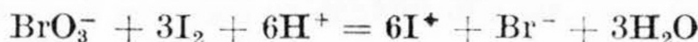
$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$$



$$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftarrows 1/2\ Br_2 + 3H_2O, \quad E_0 = 1{,}48V \text{ la pH} = 0.$$

Ca indicator se adaugă metiloranj, indigo-carmin, 0,1% în soluţii apoase, roşu de metil (0,2% în alcool de 40%) etc. sau 5 ml CCl_4 colorat în violet cu 2 picături de soluţie apoasă saturată cu iod.

La sfîrşitul titrării, excesul de bromat oxidează iodul



$$BrO_3^- + 3I_2 + 6H^+ = 6I^+ + Br^- + 3H_2O$$

şi tetraclorura de carbon se decolorează.

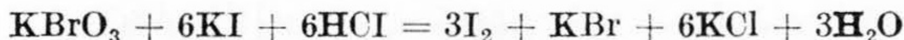
Excesul de bromat reacţionează cu bromură formată în timpul titrării şi bromul eliberat acţionează asupra indicatorilor (metiloranj, roşu de metil) pe care îi transformă în substanţe incolore sau aproape incolore în mediu acid. Spre sfîrşitul titrării se mai adaugă indicator şi se agită puternic, titrarea continuîndu-se pînă la decolorare.

III.15.1. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de bromat

Prepararea soluţiei se face prin cîntărirea exactă la balanţa analitică a bromatului de potasiu p.a. Echivalentul său este $KBrO_3/6 = 27{,}836$. Soluţia neutră este stabilă.

Titrul soluţiei de bromat se calculează sau se poate verifica prin mai multe procedee.

a. *Iodometric.* La 20–30 ml din soluţia de bromat se adaugă circa 2 g KI în 10 ml apă; se acidulează cu HCl sau H_2SO_4 pînă ce soluţia să fie 1 n în acid. Iodul pus în libertate se titrează cu tiosulfat şi amidon:



$$KBrO_3 + 6KI + 6HCl = 3I_2 + KBr + 6KCl + 3H_2O$$

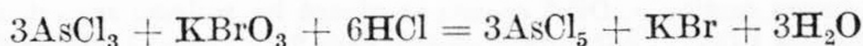
şi titrul va fi:

$$T = \frac{n \cdot T \cdot 27{,}835}{a \cdot 126{,}93}$$

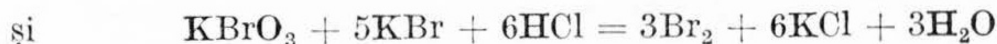
a = nr. de ml soluţie de $KBrO_3$, iar n şi T sînt ml şi titrul soluţiei de tiosulfat exprimat în iod.

b. *Cu As_2O_3 p.a.* Proba de As_2O_3 se dizolvă la cald, pe baie de apă, într-o soluţie de $NaHCO_3$ ce conţine şi puţin Na_2CO_3. După răcire se acidulează cu HCl conc. pînă la aprox. 2 n acid şi 1–2 picături de metiloranj (roşu de metil). Se titrează cu soluţie de bromat şi spre sfîrşitul titrării se mai adaugă încă 1–2 picături de indicator. Agitînd puternic, se continuă

titrarea, picătură cu picătură, pînă la decolorarea soluţiei. Reacţiile sînt următoarele :



$$3AsCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3AsCl_5 + KBr + 3H_2O$$



și $$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

iar bromul eliberat distruge indicatorul. Titrul este :

$$T = \frac{a \cdot 27,836}{n \cdot 49,455}$$

unde a = g As_2O_3, proba cîntărită ; n = ml de $KBrO_3$.

III.15.2. Determinări bromatometrice

Cu soluţie titrată de $KBrO_3$ se pot doza, în aceleași condiţii ca la stabilirea titrului, As^{3+} în atmosferă de CO_2 (se adaugă $NaHCO_3$), Sb^{3+} în prezenţă de acid tartric, iodurile în prezenţă de KCN ca și la iodat etc.

Pentru dozarea staniului, Sn^{4+} se reduce cu fier redus într-un dispozitiv ca în fig. 63. Se încălzește la fierbere pînă la dizolvarea totală a fierului. Se răcește în curent de CO_2 și se titrează cu *soluţie de bromură-bromat* (v. mai jos), în prezenţă de KI și amidon, pînă la culoarea albastră.

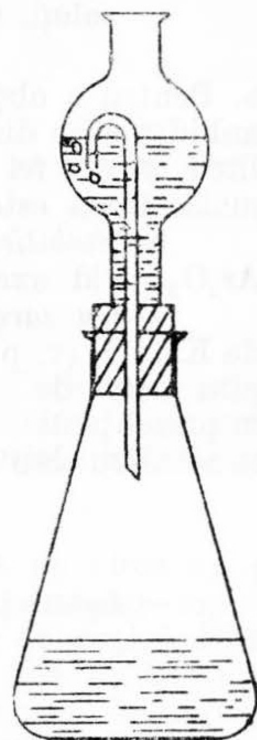


Fig.63. — Flacon cu ventil, pentru reducerea sărurilor stanice.

Stibiul și staniul se pot doza în prezenţă de Ag^+, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} ($< 8\%$). Ionii de Cu^+ rezultaţi prin reducere, se oxidează cu bromat, înainte de sfîrșitul oxidării staniului, obţinînd rezultate eronate.

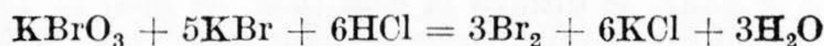
— Substanţele care nu se pot titra direct cu bromat, se determină adăugînd un exces din soluţia de bromat și retitrînd iodometric excesul nereacţionat.

Prin metoda titrării excesului de reactiv se pot determina H_2S, sulfuri, SO_2, $S_2O_3^{2-}$, PO_3^{3-}, Fe^{2+}, NH_3 (oxidat pînă la azot), HCOOH etc.

III.15.3. Dozări cu soluţie de bromură-bromat

Multe substanţe organice (fenoli, acid salicilic, anilină și derivaţii lor substituiţi etc.) reacţionează practic cantitativ cu brom, substituind hidrogenii din compușii organici. Deoarece soluţia apoasă de brom nu este stabilă, se folosește o soluţie de bromură-bromat care pune brom în libertate numai în soluţie acidă, în timpul titrării.

Titrul soluţiei de bromură-bromat, cu bromură în exces, se stabilește în bromat prin procedeul iodometric, în prezenţă de KI și amidon, pe baza reacţiilor :



$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$



$$3Br_2 + 6KI = 3I_2 + 6KBr$$

Dozarea compușilor organici cu bromură-bromat. Compușii organici se dizolvă în soluție de Na_2CO_3 sau în acid. Se adaugă de două ori mai mult decît teoretic, amestecul de bromură-bromat, apoi cîte 5 ml HCl conc. pentru fiecare 100 ml soluție. Se agită 15–30 min pentru a se face bromurarea cantitativ. După aceasta se adaugă KI și, iodul separat, se titrează cu tiosulfat. Se consumă 1 Br_2 ... $3Br_2$ pentru un mol, după natura substanței organice.

III.16. Cerimetrie

Ionul ceric Ce^{4+} este un oxidant energic, $Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+}$, avînd potențialul normal mare, dar variabil, după mediul acid în care se găsește : $E_0 = 1,28$ V în HCl n ; $E_0 = 1,44$ V în H_2SO_4 n ; $E_0 = 1,60$ V în HNO_3 n ; $E_0 = 1,70$ V în $HClO_4$ n.

În titrimetria de oxido-reducere se utilizează îndeosebi $Ce(SO_4)_2$ anhidru. Deoarece sărurile cerice hidrolizează ușor, soluțiile cerice se fac în mediu de acid normal (pH = 0). Soluțiile cerice în soluții diluate sînt mult mai stabile decît soluțiile de $KMnO_4$. De exemplu, în acid sulfuric normal, soluțiile 0,01 n de $Ce(SO_4)_2$ își păstrează titrul mai mult de un an. În soluții de H_2SO_4 4–5 n sînt stabile și la fierbere. Soluțiile cerice au aproape aceeași utilizare ca și permanganatul în titrări directe sau indirecte.

III.16.1. Prepararea și stabilirea titrului unei soluții 0,1 n de $Ce(SO_4)_2$

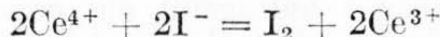
a. Pentru a obține o soluție 0,1 n se cîntăresc 60–70 g sulfat de ceriu anhidru și se dizolvă în acid sulfuric 2 n, apoi se diluează cu H_2SO_4 la un litru, în așa fel ca la urmă soluția să conțină acidul în concentrație normală. Dacă este necesar, soluția se filtrează.

b. *Stabilirea titrului soluției 0,1 n $Ce(SO_4)_2$* se poate realiza cu Fe^{2+}, As_2O_3, acid oxalic, iodometric.

— *Cu sare Mohr* se procedează ca și la stabilirea titrului soluției de $KMnO_4$ (v. p. 207), dar nu se adaugă acid fosforic, deoarece s-ar precipita fosfat de ceriu. Titrarea se realizează în soluție de H_2SO_4 sau HCl, în prezență de *o*-fenantrolină ca indicator, pînă ce are loc virajul de la roșu la albastru slab ce persistă circa 1 min. Reacția pentru calcul :

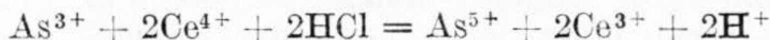

$$2Fe^{2+} + 2Ce^{4+} = 2Fe^{3+} + 2Ce^{3+}$$

— *Iodometric* pe baza reacției :


$$2Ce^{4+} + 2I^- = I_2 + 2Ce^{3+}$$

Iodul eliberat se titrează cu tiosulfat.

— *Cu As_2O_3* în soluție de acid clorhidric :


$$As^{3+} + 2Ce^{4+} + 2HCl = As^{5+} + 2Ce^{3+} + 2H^+$$

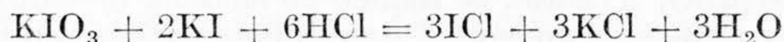
0,2–0,3 g As_2O_3 se dizolvă la cald (baie de apă) în 15 ml soluție 7 % Na_2CO_3. După dizolvare și răcire se diluează cu apă pînă la 100 ml, se adaugă 20 ml HCl conc. și 5 ml de ICl 0,005 m (catalizator) și se titrează

la rece cu soluție cerică, în prezență de *feroină* (*o*-fenantrolină fier (II)), pînă cînd culoarea albastră deschis persistă 1 min. Titrul soluției cerice este :

$$T = \frac{a \cdot 140{,}53}{n \cdot 49{,}466},$$

unde a = g As_2O_3, n = ml soluție cerică folosit la titrare.

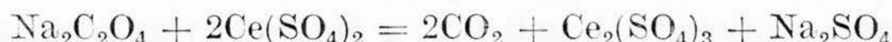
Soluția de ICl se prepară astfel : se dizolvă 0,178 g KIO_3 și 0,279 g KI în 250 ml apă și se adaugă deodată 250 ml HCl conc. În urma reacției :



$$KIO_3 + 2KI + 6HCl = 3ICl + 3KCl + 3H_2O$$

se adaugă 1 ml cloroform și se titrează cu soluția 0,01 m de KIO_3 pînă la decolorarea cloroformului. În acest mod tot iodul formează ICl.

— Stabilirea titrului soluției de $Ce(SO_4)_2$ se poate realiza și cu oxalat de sodiu, în soluții de acid clorhidric, pe baza reacției :



$$Na_2C_2O_4 + 2Ce(SO_4)_2 = 2CO_2 + Ce_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4$$

în prezență de ICl, catalizator.

Pentru aceasta, se dizolvă circa 0,2 g $Na_2C_2O_4$ în 25 ml apă, plus circa 20 ml HCl conc. și 5 ml soluție de ICl. Se titrează la cald (45—50°) cu soluția de $Ce(SO_4)_2$ și feroină ca indicator. Titrul soluției cerice este

$$T = \frac{a \cdot 140{,}53}{n \cdot 66{,}98}$$

a = g oxalat, n — ml soluție cerică ; 140,53 echivalentul sulfatului ceric, iar 66,98 echivalentul oxalatului de sodiu.

III.16.2. Dozări cerimetrice

Reacțiile folosite pentru determinarea titrului soluției de $Ce(SO_4)_2$ permit și invers dozarea Fe(II), arseniților, ac. oxalic, apoi a multor altor ioni metalici și anioni corespunzînd elementelor din toate grupele sistemului periodic. Vom da cîteva exemple.

III.16.2.1. Determinarea cerimetrică a titanului. O probă de circa 0,3 g mineral de titan se digerează cu H_2SO_4 conc. și $(NH_4)_2SO_4$ sau prin topire cu 7 g $KHSO_4$ ($K_2S_2O_7$) într-un creuzet de Pt. Un adaos de puțină NaF ușurează limpezirea topiturii, cînd materialul este bogat în silicați. Topitura se reia cu 25 ml H_2SO_4 (1 : 1) și 50 ml apă fierbinte ; substanța trebuie să se dizolve complet.

Pentru reducere se întrebuințează un reducător Jones, care se curăță cu grijă cu H_2SO_4 5% și apă fierbinte. Coloana se controlează cu o probă standard. În vasul de captare se introduc 50 ml H_2SO_4 (1 : 1), iar dacă s-a folosit NaF se adaugă și 1 g de acid boric. Apoi se îndepărtează aerul cu CO_2.

Soluția topiturii de persulfat se reduce cu cadmiu (sau bismut). Apoi, în prezența Fe^{2+}, se titrează Ti^{3+} cu soluție de $Ce(SO_4)_2$ și kakotelină ca indicator, pînă ce culoarea violetă a soluției virează spre galben deschis.

Atunci oxidarea Ti^{3+} este terminată. Ca încheiere se poate titra Fe^{2+} cu aceeaşi soluţie cerică în prezenţă de acid N-fenilantranilic ca indicator.

Determinarea titanului din ferotitan se face prin topirea probei (0,25 g) cu 3 g amestec Na_2CO_3 (NaOH)—$NaNO_3$ (20 : 1), se reia topitura cu soluţie diluată de Na_2CO_3 şi mai departe se procedează ca la pirosulfatul de potasiu.

Prezenţa cuprului care deranjează determinarea titanului trebuie separat cu H_2S înainte de determinare.

Pentru determinarea cantităţilor mici de titan (0,2—5 mg), la probă se adaugă $(NH_4)_2SO_4$ şi acetic, se reduce pe coloană de cadmiu şi se diluează cu H_2SO_4 diluat la un volum determinat (balon cotat). Cu această soluţie se spală mai întîi biureta, apoi cu ea se titrează o cantitate de $Ce(SO_4)_2$ pînă ce kakotelina virează de la galben la violet.

III.16.2.2. Determinarea cerimetrică a molibdenului. Mo(VI) se reduce la (Mo(V), în soluţie de HCl 3n cu mercur metalic şi se titrează cu soluţie de Ce(IV) şi feroină ca indicator. Se procedează astfel :

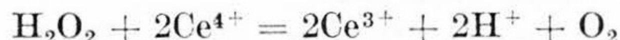
O probă conţinînd cel mult 0,25 g Mo se tratează, într-un vas de titrare cu dop şlefuit, cu HCl (d = 1,19) pînă la o concentraţie de 3 n HCl. Această soluţie se scutură puternic cu 25 ml mercur. Reducerea are loc aproape instantaneu recunoscîndu-se printr-o culoare roşie-brună.

Soluţia redusă se decantează de pe mercur pe un filtru. Metalul şi Hg_2Cl_2 format se scutură bine de 5 ori cu cîte 20 ml de HCl ≈ 2n şi lichidul de spălare se aduce prin decantare de fiecare dată pe acelaşi filtru. Mercurul şi Hg_2Cl_2 pot fi reutilizate imediat.

La filtrat se adaugă 5—10 ml H_2SO_4 (d = 1,84) şi cu HCl 2 n se diluează pînă la 300 ml. Se adaugă 2 picături din soluţia de 0,025 ml feroină şi se titrează cu Ce(IV) pînă la virajul indicatorului, aproape de incolor. Reacţia decurge repede şi virajul la sfîrşit este foarte net.

La 1 ml 0,1 n soluţii de Ce(IV)-sulfat corespund 9,595 mg Mo.

III.16.2.3. Determinarea cerimetrică a peroxizilor. Apa oxigenată, peroxizii alcalini, alcalino-pămîntoşi, peroxizii de Mg, Zn, perboraţii şi percarbonaţii se pot determina oxidimetric cu sulfat ceric. În soluţii acide peroxizii eliberează H_2O_2, avînd loc în continuare reacţia :



$$H_2O_2 + 2Ce^{4+} = 2Ce^{3+} + 2H^+ + O_2$$

Încă din 1928, I.A. Atanasiu şi V. Ştefănescu au folosit săruri cerice ca oxidanţi în electrometrie, prin cercetări potenţiometrice.

III.17. Soluţii titrate reducătoare

Aşa cum s-a arătat deja, soluţiile de Fe^{2+} (sare Mohr), acid oxalic, tiosulfat de sodiu, As_2O_3 sau arsenit, se folosesc des ca soluţii titrante pentru stabilirea titrului soluţiilor de oxidanţi sau pentru titrarea excesului de titrant oxidant în diferite dozări indirecte. Ca soluţii titrante reducătoare se mai întrebuinţează şi soluţiile sărurilor de Ti(III) sau de V(II), iar ca reducători în mersul analizelor se folosesc şi SO_2, $SnCl_2$, H_2O_2, Cr(II) etc.

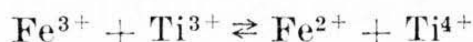
III.17.1. Titanometrie

În titanometrie, ca soluție titrantă reducătoare se folosește soluție de $TiCl_3$ (sau $Ti_2(SO_4)_3$) colorate în violet, ce se găsește în comerț ca soluție 15%, o concentrație aproximativ normală.

Se diluează potrivit cu o soluție normală de acid clorhidric. Se lucrează și se conservă în atmosferă de hidrogen în vas de rezervă legat direct cu biureta.

Stabilirea titrului soluției de Ti^{3+} se realizează cu o soluție titrată de sare de Fe^{3+} în soluție de aciditate normală.

La un volum măsurat de sare ferică 0,1 n se adaugă 2 ml de KSCN 10% și se titrează cu soluția de Ti^{3+} circa 0,1 n pînă ce culoarea roșie a complexului de tiocianat de Fe (III) dispare:



$$Fe^{3+} + Ti^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Ti^{4+}$$

$$Ti^{3+} - e \rightleftarrows Ti^{4+}, \quad E_0 = 0{,}03 \text{ V în HCl n sau } E_0 = 0{,}12 \text{ V în } H_2SO_4 \text{ n.}$$

Titrul soluției de Ti^{3+} va fi:

$$T = \frac{n \cdot T \cdot 47{,}90}{n_1 \cdot 55{,}85},$$

unde n și T sînt ml și titrul soluției de Fe^{3+}, n_1 sînt ml de soluție de Ti^{3+} folosiți la titrare; 47,90 este echivalentul titanului, iar 55,85 echivalentul fierului. Titrul soluției ferice se stabilește fie gravimetric, fie prin titrare cu $KMnO_4$ după reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}.

III.17.2. Dozări titanometrice

Cu soluție 0,1 n de Ti^{3+} se pot doza Fe^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, H_2SeO_3, HNO_3, $NaNO_2$, H_2O_2, $NH_2 \cdot OH$, persăruri, clorați, antimoniați, săruri de aur etc. De obicei se adaugă $TiCl_3$ 0,1 n în exces și, în afară de contactul cu aer, se retitrează excesul cu Fe^{3+}. Aceste metode sînt însă de mai mică importanță practică. Ca exemplu descriem:

Dozarea sodiului cu $TiCl_3$. Ionii de sodiu se precipită mai întîi ca triplu compus ca acetat de uranil-zinc-sodiu



$$(UO_2)_3ZnNa(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$$

și după separarea și spălarea precipitatului se titrează conținutul de UO_2 cu $TiCl_3$ în curent de CO_2.

Pentru realizarea precipitării compusului triplu se folosesc următorii reactivi:

A. Acetat de uranil · $2H_2O$	10 g	B. Acetat de zinc · $3H_2O$	30 g
Acid acetic 30%	6 g	Acid acetic 30%	3 g
Apă	50 ml	Apă	50 ml

Se amestecă soluțiile A și B și se efectuează precipitarea ionilor Na^+. După 24 ore de ședere la temperatura camerei, se filtrează pe creuzet filtrant G_4. Se spală de 6–10 ori cu cîte 2 ml reactiv aspirîndu-se bine de fiecare dată și la urmă de 5 ori cu cîte 2 ml de alcool 95%, în prealabil saturat cu precipitat de triplăsare.

Se dizolvă precipitatul în HCl dil. și se aduce într-un flacon de titrare de 500 ml. Se adaugă 10 ml HCl conc., sub curent continuu de CO_2 și agitare, se adaugă soluție de $TiCl_3$, în exces, pînă la culoare violetă. U(VI) → U(IV). Se lasă să stea 2–3 min sau se încălzește la 40–50°. Apoi se adaugă circa 20 ml soluție 2% HF, 10 ml KCNS 10% și se titrează excesul de Ti^{3+} cu soluție titrată de Fe^{3+}. Acidul fluorhidric formează fluorură de uraniu care nu reacționează cu sarea ferică. Deseori, la finele titrării, precipită UF_4 ca un precipitat amorf verde, atunci cînd este mare exces de acid fluorhidric.

La 1 ml $TiCl_3$ 0,1 n corespunde 0,3835 mg Na. Cu o soluţie 0,1 n $TiCl_3$ se pot determina bine chiar 0,1 mg Na.

K(< 3 mg), NH_4^+, Cs, Rb, alcalino-pămîntoase, Mn, Pb, Cd etc. nu stînjenesc determinarea sodiului. Fosfaţii, arseniaţii se îndepărtează cu mixtură de magneziu. Mari cantităţi de Fe^{3+}, Al se îndepărtează în prealabil cu amoniac (fără sodiu).

III.17.3. Dozări vanadometrice

Soluţiile titrate de V(II) se aplică pentru dozarea $NO_3^- \rightarrow NH_2$, ClO_3^- şi $ClO_4^- \rightarrow Cl^-$, $R-NO_2 \rightarrow R-NH_2$; aldehidele şi cetonele dau alcoolii respectivi.

Soluţia de VCl_2 verde se obţine prin reducerea vanadatului titrat pe amalgam lichid, în curent de hidrogen sau de CO_2, pentru a evita acţiunea oxidantă a aerului.

La substanţa de analizat se adaugă exces de V(II) şi excesul de sare vanadoasă se retitrează cu permanganat (iod, Fe^{3+} sau $Cr_2O_7^{2-}$) folosind ca indicator fenosafranina, pînă la VCl_3 roz, sau cu difenilamină pînă la VCl_4 roz-brun.

III.18. Metode volumetrice prin reacţii de precipitare

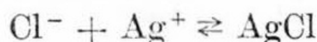
Determinările în analiza volumetrică prin reacţii de precipitare sînt foarte numeroase şi variate, depind de natura indicatorilor care trebuie să indice momentul cînd se termină formarea precipitatului.

Teoria formării precipitatelor este redată pe larg la analiza gravimetrică. Cantitatea ionului determinat volumetric printr-o reacţie de precipitare se calculează din cantitatea de reactiv folosit la titrare. În analiza gravimetrică, pentru micşorarea solubilităţii precipitatului se poate adăuga un exces din reactivul de precipitare. În analiza volumetrică prin reacţii de precipitare, reactivul de precipitare se adaugă în cantitate exact echivalentă, de aceea trebuie să se ţină seamă de produsul de solubilitate a precipitatului format şi de unele fenomene însoţitoare cum sînt formarea soluţiilor coloidale şi posibilitatea impurificării precipitatului prin adsorbţie.

Pentru a cunoaşte mai bine factorii care pot avea influenţă asupra determinării şi pentru metodele volumetrice prin reacţii de precipitare se trasează curbe de titrare ca şi în cazul titrărilor prin reacţii de neutralizare sau de oxido-reducere.

III.18.1. Curbele de titrare prin reacţii de precipitare

Dacă se titrează, de exemplu, o soluţie ce conţine ioni de Ag^+ cu soluţia unei cloruri (NaCl) are loc reacţia :



$$Cl^- + Ag^+ \rightleftarrows AgCl$$

pentru care $PS = [Cl^-][Ag^+] = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$; echiv. AgCl = 143,337 g.

La începutul titrării, concentraţia $[Ag^+]$ sau pAg variază încet. Pe măsură ce decurge titrarea, cînd concentraţia $[Ag^+]$ devine foarte slabă este suficientă o foarte mică cantitate de ioni de Cl^- în plus care face ca $pAg = -\lg[Ag^+]$ să varieze foarte repede, realizîndu-se un salt accentuat. După punctul de echivalenţă, pAg variază din nou încet.

Să considerăm titrarea unei soluţii 0,1 m $AgNO_3$ cu o soluţie 0,1 m de KCl. Înainte de a se adăuga clorura, $[Ag^+] = 0{,}1$ iar pAg = 1. Cînd

se adaugă 10% KCl, în soluție rămîne $[Ag^+] = 0,09$ mol într-un volum de 1 100 ml, deci pentru 1 000 ml soluție $[Ag^+] = 8,18 \cdot 10^{-2}$ și $pAg = - \lg 8,18 \cdot 10^{-2} = 1,09$.

Cu 0,1% KCl înainte de echivalență, $[Ag^+]$ rămasă neprecipitată este $5,02 \cdot 10^{-5}$, adică $pAg = 4,31$.

La echivalență, ținînd seamă de produsul de solubilitate, vom avea :

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,24 \cdot 10^{-5}, \text{ deci } pAg = 4,91.$$

După punctul de echivalență, în soluție există alături de AgCl și KCl care micșorează solubilitatea AgCl. Pentru calcul se ține seama și aici de

$$PS_{AgCl} = [Ag^+]\,[Cl^-], \text{ de unde } [Ag^+] = \frac{PS}{[Cl^-]}.$$

Aici $[Cl^-]$ reprezintă concentrația totală a clorurilor din soluție. În general, se neglijează concentrația $[Cl^-]$ rezultat din disocierea cantității foarte mici de AgCl dizolvată. În consecință :

La un exces de 0,1% KCl, la titrarea soluției 0,1 m $AgNO_3$, există 0,01 mol KCl în 2 001 ml soluție și concentrația $[Cl^-] = 5,00 \cdot 10^{-5}$, de unde

$$[Ag^+] = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-5}} = 3,12 \cdot 10^{-6}, \text{ iar } pAg = 5,50.$$

La un exces de 1% KCl, în 2 010 ml, la titrarea soluției 0,1 molare de $AgNO_3$, concentrația $[Cl^-] = 4,98 \cdot 10^{-3}$ și

$$[Ag^+] = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{4,98 \cdot 10^{-4}} = 3,13 \cdot 10^{-7}, \text{ iar } pAg = 6,50.$$

La un exces de 10% KCl în 2 100 ml, concentrația $[Cl^-] = 4,76 \cdot 10^{-3}$ și

$$[Ag^+] = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{4,76 \cdot 10^{-3}} = 3,28 \cdot 10^{-8}, \text{ iar } pAg = 7,48.$$

În mod asemănător se calculează pentru trasarea curbelor și în cazul titrării unei soluții 0,1 m de $AgNO_3$ cu soluții 0,1 m de KBr sau KI. În tabela 21 sînt înscrise valorile $[Ag^+]$ și a pAg^+ pentru diferite momente la titrarea $AgNO_3$ cu KCl, KBr și KI, iar curbele corespunzătoare sînt reprezentate în fig. 64.

La partea de jos a tabelei 21 sînt indiate variațiile pAg pentru erori de titrare de $\pm$ 0,1 și $\pm$ 1,0% la titrarea soluției de $AgNO_3$ 0,1 m cu soluții de halogenuri 0,1 m.

Pentru calcularea curbelor de titrare a soluțiilor de halogenuri (Cl^-, Br^-, I^-) și pseudohalogenuri (CN^-, SCN^-, . . .) cu $AgNO_3$ se procedează în mod asemănător, ținînd seama că este vorba de titrări inverse. În fig. 64 curbele punctate sînt simetrice cu cele trasate cu linie plină.

Variaţia concentraţiei $[Ag^+]$ şi saltul în jurul punctului de echivalenţă este cu atît mai mare cu cît precipitatul format are un produs de solubilitate mai mic. În consecinţă şi exactitatea titrării este mai mare.

Tabela 21

Conc. $[Ag^+]$ şi pAg la diferite etape ale titrării $AgNO_3$ 0,1 m cu soluţii de halogenuri alcaline: $PS_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$; $PS_{AgBr} = 7,7 \cdot 10^{-13}$ şi $PS_{AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$ la 25°

Halogen adăugat în %	Titrarea cu KCl 0,1 m		Titrarea cu KBr 0,1 m		Titrarea cu KI 0,1 m	
	Ag^+	pAg	Ag^+	pAg	Ag^+	pAg
0	0,1	1,00	0,1	1,00	0,1	1,00
10	$8,18 \cdot 10^{-2}$	1,09	$8,18 \cdot 10^{-2}$	1,09	$8,18 \cdot 10^{-2}$	1,09
90	$5,26 \cdot 10^{-3}$	2,28	$5,26 \cdot 10^{-3}$	2,28	$5,26 \cdot 10^{-3}$	2,28
99	$5,02 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5,02 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5,02 \cdot 10^{-4}$	3,30
99,9	$5,00 \cdot 10^{-5}$	4,31	$5,00 \cdot 10^{-5}$	4,31	$5,00 \cdot 10^{-5}$	4,31
100	$1,24 \cdot 10^{-5}$	4,91	$2,77 \cdot 10^{-7}$	6,56	$1,22 \cdot 10^{-8}$	7,91
100,1	$3,12 \cdot 10^{-6}$	5,50	$1,54 \cdot 10^{-9}$	8,81	$3,00 \cdot 10^{-12}$	11,52
101	$3,14 \cdot 10^{-7}$	6,50	$3,11 \cdot 10^{-10}$	9,51	$3,00 \cdot 10^{-13}$	12,53
110	$3,28 \cdot 10^{-8}$	7,48	$3,25 \cdot 10^{-11}$	10,49	$3,15 \cdot 10^{-14}$	13,50
Eroare		pAg		pAg		pAg
±0,1 %	pAg 100 % / pAg 99,9 %	±0,60	—	±2,25	—	±3,61
±1,0 %	pAg 101 % / pAg 99 %	±2,10		±3,11		±4,62

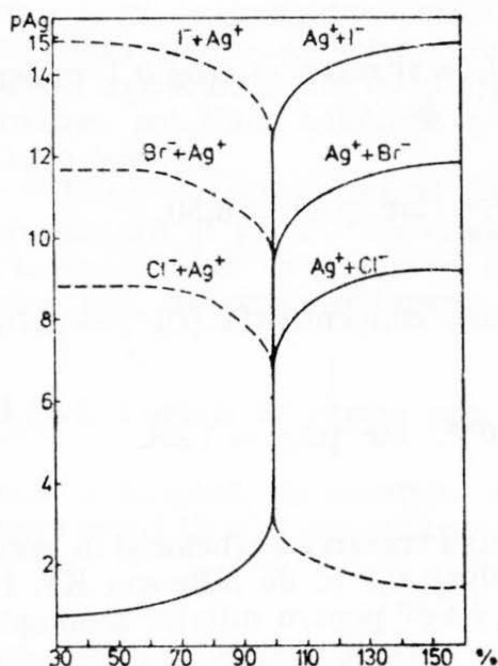


Fig.64. — Curbele de titrare ale ionilor Ag^+ cu Cl^-, Br^-, I^-.

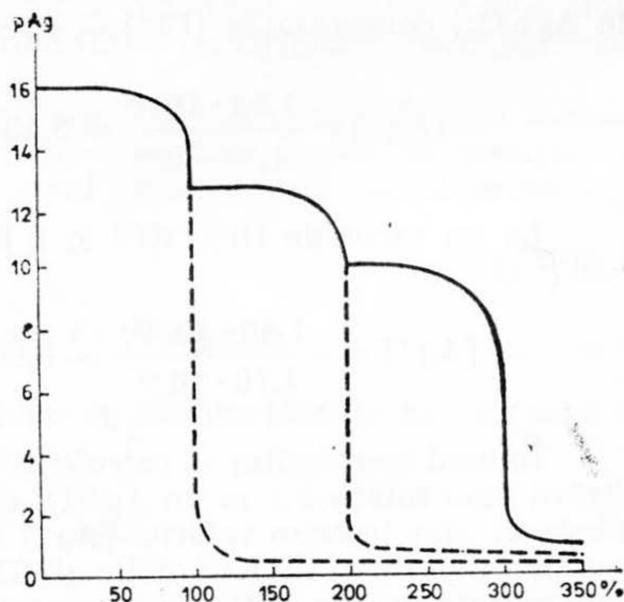


Fig.65. — Curbele de titrare ale amestecului de halogenuri $(Cl^- + Br^- + I^-)$ cu $AgNO_3$.

La *titrarea unui amestec de halogenuri* cu $AgNO_3$, se va precipita mai întîi AgI, apoi AgBr şi la urmă AgCl, în măsura creşterii produsului lor de solubilitate.

Curbele corespunzătoare pentru titrarea amestecului de halogenuri în concentraţii egale de 0,1 m cu $AgNO_3$ 0,1 m sînt reprezentate în fig. 65.

S-a constatat că la titrarea prin precipitare a amestecurilor de ioni (anioni sau cationi), rezultatele vor fi cu atît mai exacte cu cît raportul între produsul de solubilitate al sărurilor greu solubile va fi mai mic și cu cît concentrația ionului care formează precipitatul mai solubil este mai mică. Prin urmare iodura se va titra cu Ag^+ mult mai exact în prezență de clorură, decît în prezență de bromură, care va începe să precipite înainte de terminarea precipitării iodurii.

III.18.2. Indicatorii la titrările de precipitare

La început, în determinările clasice pentru metodele de analiză volumetrică prin reacții de precipitare, era luată ca model titrarea halogenurilor cu ioni Ag^+ (propusă de Gay-Lassac), care se baza pe următoarele : în soluția care conținea ionul halogenic se adaugă încetul cu încetul soluție titrată de $AgNO_3$, pînă în momentul cînd o picătură adăugată în plus în soluția rămasă limpede, după depunerea precipitatului, nu mai formează nici o cît de slabă tulbureală. Metoda este exactă dar necesită practică și un timp îndelungat, de aceea nu se mai întrebuințează.

Indicatorii folosiți azi în titrimetria prin precipitare se referă la reactivi ai ionilor precipitanți, indicatori de absorbție sau și unii indicatori redox.

III.18.2.1. Indicatori reactivi ai ionilor precipitanți. În această categorie se deosebesc indicatori externi și indicatori interni.

a. *Indicatori externi* sînt reactivi ai ionului de titrat, dar care nu se introduc în soluție, ci se procedează astfel : 1—2 picături de indicator se pun pe o hîrtie de filtru sau pe o sticluță de ceas așezată pe fond alb. În decursul titrării se aduce din soluția care se titrează o picătură cît mai mică, cu ajutorul unei baghete subțiate și se pune pe hîrtia de filtru tratată sau pe sticluța de ceas.

Indicatorul-reactiv poate fi pentru ionul ce se titrează sau pentru ionul cu care se titrează. În primul caz, indicatorul nu va mai reacționa, nemaiexistînd în soluție ionii respectivi liberi neprecipitați. În al doilea caz, indicatorul va reacționa cu o picătură în exces a ionului titrant. Astfel se determină finele reacției.

Exactitatea titrării depinde de sensibilitatea reacției de recunoaștere a indicatorului. De exemplu, la titrarea fosfaților cu soluție de acetat de uranil, cînd se folosește ca indicator extern $K_4[Fe(CN)_6]$, care cu un foarte mic exces de $UO_2(CH_3 \cdot COO)_2$ formează $(UO)_2[Fe(CN)_6]$ precipitat roșu-brun pe sticla de ceas sau pe hîrtia de filtru. Sensibilitatea este de 0,92 γ U într-o picătură (0,05 ml) de acetat de uranil, 0,1 m.

b. *Indicatorii interni* sînt reactivi ai ionului care se titrează sau ai ionului cu care se titrează, introduși în soluția de titrat. La punctul de echivalență sau foarte aproape de acest punct, apare în soluție un precipitat colorat sau un compus solubil colorat, care indică sfîrșitul titrării.

Este necesar ca solubilitatea precipitatului colorat al indicatorului să fie mai mare decît solubilitatea precipitatului care se formează între ionul de titrat și ionul titrant. De exemplu, solubilitatea AgCl este de $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/l, iar a Ag_2CrO_4 este $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Pe lîngă aceasta, titrarea ionilor Cl^- cu ioni Ag^+, în prezență de K_2CrO_4 ca indicator, se va efectua în soluție neutră, deoarece Ag_2CrO_4, ca și alți cromați, se dizolvă în soluții

acide. Acest fel de indicatori nu funționează strict reversibil. În locul unde cade în soluție o picătură din soluția de $AgNO_3$, concentrația $[Ag^+]$ este mai mare și precipită cu indicatorul. Dar Ag_2CrO_4 fiind mai solubil decît AgCl, el va fi descompus de ionii Cl^- aflați în soluție, atît timp cît se poate realiza produsul de solubilitate al AgCl, respectiv pînă cînd

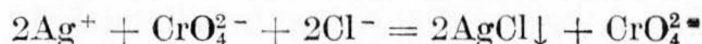
$$[Ag^+] \geqslant \frac{PS_{AgCl}}{[Cl^-]}. \quad \text{Dar}$$

$$PS_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] \text{ și } [Ag^+] = \sqrt{\frac{PS_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

deci, atit timp cît

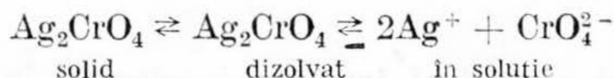
$$\frac{PS_{AgCl}}{[Cl^-]} \leqslant \sqrt{\frac{PS_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}},$$

precipitatul de Ag_2CrO_4 se va dizolva, iar cu ionii de Cl^- va rezulta reacția



$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} + 2Cl^- = 2AgCl\downarrow + CrO_4^{2-}$$

și echilibrul



$$\underset{\text{solid}}{Ag_2CrO_4} \rightleftarrows \underset{\text{dizolvat}}{Ag_2CrO_4} \rightleftarrows \underset{\text{în soluție}}{2Ag^+ + CrO_4^{2-}}$$

se va deplasa spre dreapta, deoarece $[Ag^+]$ se micșorează prin precipitare ca AgCl.

În preajma punctului de echivalență, $[Cl^-]$ este mică, viteza de dizolvare a precipitatelor este redusă și dispariția precipitatului Ag_2CrO_4 se face mai încet și este necesară o agitare puternică a precipitatului format.

În general, sfîrșitul titrării are loc înaintea momentului cînd ar trebui să apară precipitatul colorat care indică finele reacției. Toate considerațiile teoretice privind exactitatea titrării, trebuie verificate experimental, cu care ocazie se pot stabili și toate amănuntele practice.

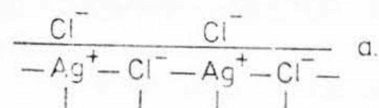
În cazul cînd se folosește un indicator care formează cu ionultitrant un compus colorat solubil, cum este colorația roșie pe care o dă ionul Fe^{3+} cu ionul SCN^-, sau colorația violetă între ionul Ag^+ și difenil-carbazona, se va ține seamă atît de sensibilitatea reacției cît și de concentrație. Se urmărește a se obține o colorație care să indice sfîrșitul reacției, cît mai aproape de punctul de echivalență sau să dispară colorația soluției cît mai aproape de echivalență, dacă indicatorul este un reactiv prentru ionul care se titrează. Concentrația unor astfel de indicatori necesari titrărilor prin reacții de precipitare se stabilește experimental pe soluții de concentrații cunoscute, mai bine decît prin calcul.

III.18.2.2. Indicatori de adsorbție în volumetria prin precipitare. Precipitatele cu granulă fină, mai ales cele coloidale, au suprafața foarte mare și sînt capabile să adsoarbă diferiți ioni ai sărurilor dizolvate în soluție. În interiorul fiecărei granule de precipitat ionii de semn contrar dispuși alternativ se echilibrează, dar la suprafața granulelor, în stratul exterior, ionii nu sînt complet echilibrați și de aceea pot adsorbi din soluție diferiți alți ioni, în primul rînd ioni comuni cu ai precipitatului. Adsorbția este cu atît mai mare, cu cît suprafața precipitatului și concentrația

ionilor din soluție sînt mai mari și cu cît solubilitatea combinației formată de ionul adsorbit este mai mică.

Substanțele folosite ca indicatori în reacțiile de precipitare, atunci cînd se fixează prin adsorbție pe suprafața unui precipitat și își modifică fie culoarea, fie fluorescența, se numesc *indicatori de adsorbție*.

De exemplu, un precipitat de AgCl este capabil să adsoarbă fie ioni de Cl^-, fie ioni de Ag^+. În prezența unui exces de clorură (NaCl), se adsorb ioni de Cl^- și granulele precipitatului se încarcă negativ (fig. 66 a), care tind să atragă ionii pozitivi (Na^+) formînd un strat secundar (strat dublu) de ioni adsorbiți. În prezența unui exces de sare de argint ($AgNO_3$), se adsorb ioni de Ag^+ și granulele precipitatului se încarcă pozitiv (fig. 66 b), cu tendință de a atrage ioni negativi (NO_3^-), formînd stratul secundar respectiv. Dar ionii de Na^+ sau de NO_3^- din stratul secundar pot fi înlocuiți prin ioni sau molecule polare colorate. De exemplu, dacă la $AgNO_3$ se adaugă puțină fluoresceină sau sarea sa de sodiu (uranină), colorația soluției este galben-verzuie. Dacă se adaugă foarte puțin NaCl, precipită AgCl și adsoarbe ioni de Ag^+ aflați în exces. Precipitatul va adsorbi atunci anionul fluoresceinei și colorația precipitatului devine roză. Acest colorant, fluoresceina, se manifestă cu viraj reversibil. Astfel, pe măsură ce se adaugă NaCl și toți ionii de Ag^+ sînt precipitați ca AgCl, un mic exces de clorură va da $AgCl|Cl^-|Na^+$ și culoarea roză a precipitatului va dispare, soluția devenind din nou galben-verzuie, culoarea fluoresceinei.



respectiv

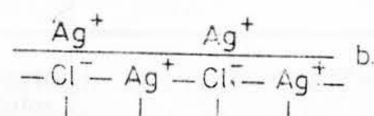
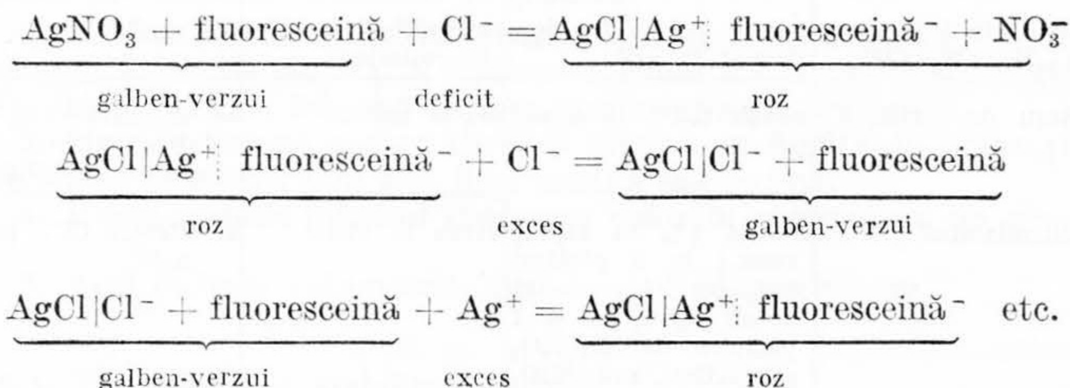


Fig.66. — Schema de adsorbție la suprafața granulelor de precipitat.

Introducerea acestor indicatori de adsorbție în volumetria prin reacții de precipitare se datorește lui Kasimir Fajans, care a dat și explicația fenomenului. Schimbarea culorii se datorește deformării (polarizării) moleculelor indicatorului în cîmpul de forțe de la suprafața precipitatului. Fenomenul reversibil se desfășoară astfel:



$$\underbrace{AgNO_3 + \text{fluoresceină}}_{\text{galben-verzui}} + \underset{\text{deficit}}{Cl^-} = \underbrace{AgCl|Ag^+|\text{fluoresceină}^- + NO_3^-}_{\text{roz}}$$

$$\underbrace{AgCl|Ag^+|\text{fluoresceină}^-}_{\text{roz}} + \underset{\text{exces}}{Cl^-} = \underbrace{AgCl|Cl^- + \text{fluoresceină}}_{\text{galben-verzui}}$$

$$\underbrace{AgCl|Cl^- + \text{fluoresceină}}_{\text{galben-verzui}} + \underset{\text{exces}}{Ag^+} = \underbrace{AgCl|Ag^+|\text{fluoresceină}^-}_{\text{roz}} \quad \text{etc.}$$

Molecula indicatorului adsorbită la suprafața precipitatului se deformează (polarizează) și își schimbă în același timp și culoarea. Cînd ionii indicatorului scapă din stratul adsorbant, intră din nou în soluție revenind la culoarea inițială. La punctul de echivalență are loc o schimbare a semnului sarcinii la suprafața precipitatului.

Indicatorii de adsorbție sînt substanțe organice, acizi slabi sau baze slabe, care pot fi folosiți în mod diferit pentru titrarea anumitor cationi cu ajutorul anionilor.

Indicatorii bazici prin disociere trec în cationi colorați, folosiți de obicei la titrarea Ag^+ cu halogenuri, iar prin disocierea indicatorilor acizi se obțin anioni colorați care sînt folosiți mai ales la titrarea halogenurilor.

În tabela 22 sînt înscriși cîțiva indicatori de adsorbție, precum și *indicatori de adsorbție fluorescenți*, care prin adsorbție la suprafața precipitatelor își schimbă, între anumite limite de pH, fluorescența. Cu acești indicatori este necesar să se lucreze în lumină ultravioletă. Uneori se folosesc și amestecuri de indicatori de adsorbție.

Tabela 22

Cîțiva indicatori de adsorbție

Indicatorul	Soluția indicatorului	Virajul indicatorului	Utilizări
Fluoresceina	sarea de sodiu (uranină), soluție 0,2 % în apă sau în alcool	verde-gălbui la roz	titrarea Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CN^-, CNO^-, $SeCN^-$, SeO_3^{2-} cu Ag^+; Ag^+ cu Cl^-; HCl, H_2SO_4 cu NaOH în prezență de urme de Sn^{2+}; HNO_3 cu NaOH în prezență de Pb^{2+} sau BiO^+; SO_4^{2-} cu $Ba(OH)_2$; Pb^{2+} cu NaOH
Diclor-fluoresceina	soluția 0,05 % în alcool de 70 %	verde-gălbui la roșu	Cl^- cu Ag^+
Eozina	sarea de sodiu soluție 0,5 % în apă	roșu-gălbui la violet-roșiatic	în soluție slab acetică sau azotică se titrează Br^-, I^-, SCN^- cu Ag^+; Ag^+ cu Br^-; Pb^{2+} cu MoO_4^{2-}; SO_4^{2-} cu Pb^{2+}
Rodamin 6 G ($C_{26}H_{27}O_3N_2 \cdot Cl$)	soluție 0,2 % de clorhidrat în apă	roșu-gălbui la violet-roșiatic	Ag^+ cu Br^-
Roșu de metil	soluție 0,2 % în alcool	roz la galben	se titrează SO_4^{2-} cu Ba^{2+}; Cl^- cu Ag^+; Zn^{2+} cu $Fe(CN)_6^{4-}$
Difenilamină	soluție 1 % în H_2SO_4 conc.; la 3 picături indicator se adaugă 10 ml H_2SO_4 5n și 1 picătură de $K_2Cr_2O_7$ sau $KBrO_3$ sau KIO_3	verde la violet	se titrează Cl^-, Br^- cu Ag^+
p-Etoxicrisoidină	soluție 0,2 % în alcool	roșu la galben	Ag^+ cu I^-; I^- cu Ag^+

Comportarea indicatorilor de adsorbție este influențată de potențialul de adsorbție a precipitatului față de ionii indicatorului, de solubilitatea compusului dintre indicator și ionul titrant, de constanta de disociere a indicatorului pe suprafața precipitatului, de concentrația ionilor din soluție și de pH-ul soluției.

Pentru a menține precipitatul cu o suprafață cît mai mare (soluție coloidală) se diluează soluția și apoi se adaugă o soluție de dextrină (5 %). În aceste condiții virajul culorii indicatorului este mult mai distinct. Indicatorul de adsorbție trebuie ales cu atenție, deoarece un indicator poate fi utilizat pentru titrarea unuia sau a mai multor anioni cu unul și același cation, și invers.

III.18.2.3. Indicatori redox în volumetria prin precipitare. În volumetria prin reacții de precipitare se pot utiliza și unii indicatori redox, dacă în soluție se poate realiza un sistem redox potrivit. De exemplu, titrarea ionilor de zinc cu ferocianură de potasiu sau invers, titrarea ferocianurii cu ioni de zinc, după reacția. :



$$3ZnX_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KX$$

La punctul de echivalență, variația concentrației ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este mare și dacă la soluția inițială se adaugă o cantitate anumită de $[Fe(CN)_6]^{3-}$, care nu precipită cu Zn^{2+}, rezultă un sistem redox, care va schimba culoarea unui indicator potrivit (difenilamină sau difenilbenzidină).

III.19. Argentometrie

În volumetria prin reacții de precipitare există o serie de metode utilizabile în special pentru determinarea halogenilor și pseudohalogenilor cu soluție titrată de azotat de argint și, invers, titrarea Ag^+ cu soluții titrate de halogenuri sau SCN^-, precum și metode pentru determinarea altor anioni sau cationi. Se deosebesc cîteva procedee, mai ales după natura indicatorilor folosiți. Astfel sînt :

1. Metode Mohr pentru titrarea directă a halogenilor cu $AgNO_3$ utilizînd ca *indicator cromatul de potasiu.*

2. Metode Volhard pentru titrarea indirectă a halogenilor cu adăugarea unui exces de $AgNO_3$ și retitrarea excesului de Ag^+ cu soluție de KSCN sau NH_4SCN, folosind ca *indicator soluție de sare ferică.*

3. Metode Fajans pentru titrarea directă cu $AgNO_3$ în prezență de *indicatori de adsorbție*, mai ales fluoresceină sau eozină.

4. Unele metode folosind *indicatori redox* în volumetria de precipitare.

5. Alte metode volumetrice prin reacții de precipitare.

III.19.1. Pregătirea și stabilirea titrului soluțiilor reactiv

Pentru *prepararea soluției de $AgNO_3$*, se cîntărește la balanța analitică $AgNO_3$ p.a., uscat prin topire pînă la 210–220° și se dizolvă în apă distilată la balon cotat, avînd totodată și titrul soluției.

Pentru *obținerea soluției de NaCl (KCl)* se procedează la fel. Pentru purificare, aceste cloruri se precipită din soluții apoase prin saturare cu acid clorhidric gazos. Cristalele filtrate se încălzesc la 500–600°, pentru deshidratare totală.

Din soluția de clorură alcalină, cu titrul cunoscut prin cîntărire, se ia un anumit volum și se titrează cu $AgNO_3$.

Pentru stabilirea titrului soluției de $AgNO_3$, titrarea se face în prezență de K_2CrO_4, după metoda Mohr.

La soluția neutră de NaCl (KCl) se adaugă 1 ml dintr-o soluție 10% de K_2CrO_4 și se titrează cu $AgNO_3$, agitînd puternic. La exces de $AgNO_3$ se formează Ag_2CrO_4 de culoare cărămizie, care se răspîndește în masa soluției, marcînd astfel sfîrșitul titrării.

Stabilirea titrului $AgNO_3$ cu tiocianat. Soluția de azotat de argint se poate titra cu o soluție cu titrul cunoscut de NH_4SCN sau KSCN, în prezență de alaun feric ca indicator — metoda Volhard.

La 100 ml soluție de $AgNO_3$ se adaugă 2 ml de indicator (soluție saturată la rece de alaun feric, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sau $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ și, pentru a împiedica hidroliza, se acidulează cu acid azotic pînă ce culoarea brună trece în galben deschis) și se titrează cu tiocianat, sub agitare puternică, pînă ce culoarea soluției devine roz deschis persistent. Indicatorul nu trebuie să conțină Cl^-.

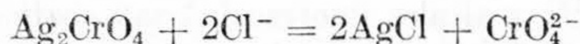
Stabilirea titrului soluției $AgNO_3$ după metoda Fajans. Soluția de NaCl (KCl) de concentrație cunoscută (aprox. 0,1—0,05 n) se aduce la pH = =6—10 cu $NaHCO_3$, se adaugă 3—4 picături indicator (1% fluoresceină) și, la lumină difuză, se titrează cu soluția de $AgNO_3$ pînă ce precipitatul de AgCl se colorează în roz.

III.19.2. Dozarea halogenurilor și argintului după metoda Mohr

După această metodă se pot doza clorurile și bromurile, procedîndu-se astfel:

În soluția neutră a clorurii (bromurii) se adaugă 2—3 ml de indicator (soluție 5% K_2CrO_4) la 100 ml soluție de analizat și se titrează cu $AgNO_3$ 0,1 n.

Titrarea se face la temperatura obișnuită, adăugind picătură cu picătură $AgNO_3$ și agitînd puternic, pînă ce precipitatul roșu-cărămiziu nu se mai dizolvă, pe baza reacției:



$$Ag_2CrO_4 + 2Cl^- = 2AgCl + CrO_4^{2-}$$

În cazul titrării bromurilor se folosește o soluție mai diluată, deoarece AgBr absoarbe puternic ionii de Ag^+, după punctul de echivalență și formarea precipitatului de Ag_2CrO_4 persistent apare mai tîrziu. Eroarea atinge 1%.

Dacă soluția de analizat este acidă, se adaugă $NaHCO_3$ (fără Cl^-), dar să nu se depășească pH = 9. Sărurile de amoniu sau ioni care dau cromați greu solubili, duc la rezultate greșite.

În același mod se pot doza *clorurile din apele naturale*, dacă nu se află în cantitate prea mică. Dacă este necesar, apa se neutralizează cu $NaHCO_3$ și la 100 sau 200 ml apă de analizat, se adaugă 2 ml K_2CrO_4 5% și se titrează cu $AgNO_3$ 0,01 n.

Pentru *dozarea argintului* se procedează ca la stabilirea titrului soluției de $AgNO_3$.

III.19.3. Dozarea ionilor de halogen și a altor ioni după metoda Volhard

Soluția ce conține ioni de Cl^- (Br^-, I^-, CN^- sau SCN^-), de concentrație 0,1–0,01 m, se acidulează cu acid azotic (0,3–0,5 n), se adaugă *în exces* din soluția titrată de $AgNO_3$ 0,1 n și 2 ml soluție de alaun feric pentru 100 ml soluție de titrat. Excesul de $AgNO_3$ se titrează, la rece, sub agitare puternică, cu soluție de KSCN sau NH_4SCN 0,1 n, pînă ce soluția se colorează în roz persistent 8–10 secunde.

Precipitarea se poate face într-un balon cotat, mai ales pentru dozarea CN^-, și se aduce cu apă la semn. După omogenizare se filtrează pe un filtru uscat, se îndepărtează primii 10–15 ml din filtrat, apoi pe o cotă parte se titrează excesul de $AgNO_3$ cu tiocianat.

Pentru aglomerarea precipitatului și ușurarea filtrării se adaugă în balon 5 ml eter, apoi se aduce la semn și se omogenizează.

Dacă s-au folosit *a* ml $AgNO_3$ 0,1 n și *b* ml NH_4SCN 0,1 n, diferența $a-b = n$ reprezintă numărul de ml $AgNO_3$ 0,1 n corespunzînd ionilor X^- de halogen, de unde

$$g\,X^- = \frac{n \cdot 0{,}1 \text{ echiv X}}{1\,000}.$$

— *Dozarea ionilor PO_4^{3-} și AsO_4^{3-} cu tiocianat.* Soluția de fosfat sau de arseniat se introduce într-un balon cotat de mărime potrivită, se adaugă un exces dintr-o soluție de $AgNO_3$ titrată. Se neutralizează cu NaOH pînă la pH 8, în prezență de roșu de fenol (viraj, galben la roz). Se completează cu apă pînă la semn, se agită pentru omogenizare și se filtrează pe un filtru uscat. Excesul de $AgNO_3$ se determină cu tiocianat pe cotă parte din filtrat, acidulat cu acid azotic. Indicator alaun feric. Vor avea loc reacțiile:



$$PO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4\downarrow \quad (PS = 1{,}3 \cdot 10^{-20})$$



$$AsO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3AsO_4\downarrow \ (PS = 1{,}0 \cdot 10^{-22})$$

În același mod se pot doza cu tiocianat și anionii CrO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}, IO_3^- etc.

— *Dozarea sulfurilor cu $AgNO_3$ și tiocianat.* La soluția care conține sulfură solubilă sau H_2S, introdusă într-un balon cotat, se adaugă un exces de $AgNO_3$ 0,1 n și se completează cu apă. Se omogenizează și se filtrează pe un filtru uscat. Pe cotă parte din soluție acidulată cu HNO_3 ($pH < 2$) se titrează excesul de $AgNO_3$ cu tiocianat. Pentru calcul se consideră reacția: $S^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2S$.

Sulfurile metalice cu solubilitate mai mică decît a Ag_2S ($s = 6{,}3 \cdot 10^{-18}$), cum sînt ZnS, SnS, MnS, Bi_2S_3 etc., vor reacționa cu $AgNO_3$, astfel:



$$MnS + 2AgNO_3 = Ag_2S + Mn(NO_3)_2$$

Sulfurile metalelor respective, bine spălate, se agită un timp mai îndelungat cu soluție de $AgNO_3$ și excesul de $AgNO_3$ se dozează în filtrat, pe cotă parte, după acidulare cu HNO_3 (0,3–0,5 n) și se titrează cu tiocianat.

— *Dozarea argintului cu tiocianat.* Soluția care conține Ag^+ se acidulează cu HNO_3 la $pH = 1$ și apoi se titrează cu tiocianat de amoniu (potasiu) în prezență de alaun feric.

Prezența ionilor de Cu^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Pd^{2+} care dau tiocianați greu solubili, substanțe reducătoare care reduc $Ag^+ \rightarrow Ag$ și $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, sau oxidanți care oxidează SCN^-, împiedică dozarea argintului.

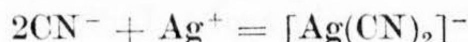
III.19.4. Dozarea ionilor de halogen și a altor ioni după metoda Fajans

La soluția neutră ce conține ioni de Cl^- (Br^-, I^- sau SCN^-) se adaugă la 100 ml, 2—3 picături fluoresceină (0,2% în alcool) și se titrează cu o soluție de $AgNO_3$ 0,1 n, agitînd puternic, pînă ce precipitatul de AgX se colorează brusc în roz.

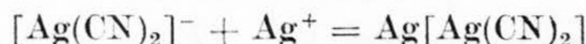
Dacă titrarea se face în prezența unui coloid protector (5 ml soluție 2% de dextrină la 25 ml soluție de analizat), atunci colorația roz se răspîndește în toată masa lichidului. Astfel se pot analiza soluții diluate pînă la 0,005 m. În prezența alcoolului se pot titra soluții și mai diluate (0,001 m).

Rezultatele analizelor soluțiilor ce conțin halogenuri de metale grele sînt mai mari, deoarece ionii acestor metale sînt puternic adsorbiți de AgX și este necesar un exces de $AgNO_3$; prin urmare, virajul indicatorului are loc după depășirea punctului de echivalență.

— *Dozarea CN^- alături de Cl^- cu $AgNO_3$ și indicatori de adsorbție* (R. Ripan). Soluția care conține ioni CN^- și Cl^- se titrează cu $AgNO_3$ (0,1—0,05 m) pînă la o slabă opalescență persistentă, apoi se adaugă 2 picături de fluoresceină (2% în alcool) și se continuă titrarea pînă cînd precipitatul devine roz. Reacțiile care au loc sînt :



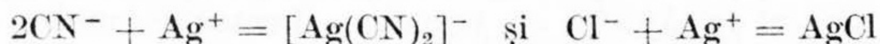
$$2CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$$



$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2]$$

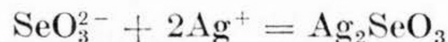
Prin urmare se precipită mai întîi toți ionii de CN^- ca $Ag[Ag(CN)_2]$ și apoi Cl^- ca AgCl și numai după terminarea acestor reacții, indicatorul va colora precipitatul format, în roz.

Pînă la apariția opalescenței se utilizează *a* ml $AgNO_3$, corespunzînd ionilor CN^-, iar pînă la colorarea în roz a precipitatului, se va folosi în total *b* ml $AgNO_3$. Diferența b—a = n reprezintă numărul de ml $AgNO_3$ corespunzînd ionilor de Cl^-. Pentru calcul se vor folosi reacțiile :



$$2CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^- \quad \text{și} \quad Cl^- + Ag^+ = AgCl$$

— *Dozarea acidului selenios și a seleniților cu $AgNO_3$ și indicatori de adsorbție* (R. Ripan). La soluția *neutră* de selenit (0,01 m) sau acid selenios neutralizat (pînă la pH = 9,5 în prezență de timolftaleină,) plus 2—5 picături de fluoresceină (2% în alcool) se titrează cu $AgNO_3$ 0,1—0,05n, sub agitare continuă. La început precipitatul se colorează în roz-galben, dar la punctul de echivalență devine roșu aprins, care trebuie să persiste cîteva secunde. Titrarea și calcularea rezultatelor se bazează pe reacția



$$SeO_3^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2SeO_3$$

Selenitul de argint este solubil în acizi, de aceea titrările se fac în mediu neutru.

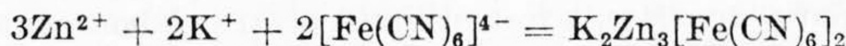
— *Dozarea Ag^+ în prezența indicatorilor de adsorbție.* La soluția de Ag^+ (~0,01 n), acidulată cu HNO_3 (pînă la 0,5 n), se titrează cu o soluție de KBr în prezență de rodamină 6 G (0,2% clorhidrat în apă) pînă ce precipitatul de AgBr se colorează în albastru-violet (virajul : roșu-gălbui la violet-roșiatic).

— *Dozarea Pb^{2+} cu molibdat și indicatori de adsorbție* (C. Cîndea și I.G. Murgulescu). La soluția sării de Pb^{2+}, slab acidulată cu HNO_3 sau acid acetic (la < 0,05 n), se adaugă 4—5 picături de eozină (0,5% sare de sodiu în apă) și se titrează cu o soluție de Na_2MoO_4 pînă cînd precipitatul de $PbMoO_4$ se colorează în galben.

Invers, se pot titra molibdații cu soluție de acetat de plumb, în mediu de acid acetic (0,01 n) indicator eozina.

— *Dozarea Zn^{2+} cu $K_4[Fe(CN_6)]$ și indicatori de adsorbție* (I. Tananaev, M. Georgobiani). Soluția neutră (neutralizată) de Zn^{2+} (0,1—0,05 m) se încălzește la 60—65° și se titrează sub agitare cu o soluție de $K_4[Fe(CN)_6]$, folosind ca indicator 15—20 picături roșu de fenil (0,2% în alcool). La început precipitatul se colorează în roz, dar la punctul de echivalență se decolorează, devine alb.

Pentru calcul avem reacția :



$$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{4-} = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$$

Ionii de Na, Mg, Sr, Ba, Co nu împiedică titrarea, dacă soluția rămîne neutră, dar prezența sărurilor de amoniu și a altor metale grele trebuie evitată.

III.20. Volumetrie prin reacții de precipitare hidrolitică

Formarea unui precipitat între un cation și sarea de sodiu a unui acid slab (PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, S^{2-} etc.) și invers, precipitarea acestor anioni cu săruri solubile ale metalelor grele, poate fi utilizată la elaborarea unor metode titrimetrice prin precipitare hidrolitică.

În cazul titrării cationilor cu sărurile alcaline ale acizilor slabi, pH-ul soluției crește odată cu adăugarea soluției titrante. În cazul invers, la titrarea sărurilor alcaline ale acizilor slabi, pH-ul scade pe măsură ce se adaugă soluția titrantă.

Atît timp însă, cît ionul de determinat nu este încă precipitat cantitativ, concentrația $[H^+]$ variază foarte încet. La punctul de echivalență, cînd se adaugă în plus un mic exces al anionului acidului slab, respectiv al cationului bazei slabe, are loc o schimbare în salt a pH-ului, deoarece, din cauza hidrolizei, soluția reactivului cu care se titrează are o reacție alcalină. De aceea cu un indicator potrivit ales se poate determina sfîrșitul titrării.

Pentru obținerea soluțiilor reactive (titrante) se folosesc Na_2CO_3 pentru titrarea Ba^{2+}, Pb^{2+} etc. ; K_2CrO_4 pentru titrarea Ba^{2+}, Pb^{2+}, Na_2S pentru metalele care dau sulfuri greu solubile ; palmitat de potasiu pentru determinarea durității apei, a Mg alături de Ca, a Ba, Pb, Zn, Hg etc.

Ca *indicatori* pentru aceste titrări cu precipitare hidrolitică se utilizează indicatorii acido-bazici cunoscuți, precum și indicatori reactivi ai

ionilor sau indicatori de adsorbție. Se au în vedere aceleași observații menționate la titrările acido-bazice și la titrările prin reacții de precipitare.

Dăm ca exemplu următoarele titrări :

— *Dozarea zincului prin precipitare cu Na_2S.* Soluția sării ZnX_2 ($X = Cl^-$, NO_3^-, $1/2SO_4^{2-}$), de concentrație aprox. 0,1—0,01 m, se neutralizează față de roșu de metil ca indicator și se titrează cu o soluție de Na_2S pînă cînd culoarea indicatorului virează spre galben. Erori $\pm$ 0,2%.

— R. Ripan a stabilit metode de dozare volumetrică prin reacții de precipitare a carbonaților, oxalaților, fosfaților și wolframaților alcalini, folosind ca soluție titrantă o soluție de $Pb(NO_3)_2$ și ca indicator *difenil-carbazona*. La punctul de echivalență, cînd ionii de Pb^{2+} devin în exces, se formează o combinație solubilă și colorată în albastru.

III.21. Metode volumetrice cu formare de compuși puțin disociați

Proprietatea halogenurilor și pseudohalogenurilor de mercur, solubile dar foarte puțin disociate, a fost utilizată pentru elaborarea unor metode volumetrice corespunzătoare pentru dozarea ionilor de halogeni (Cl^-, Br^-) sau de pseudohalogeni (SCN^-, CN^-).

Ca reactiv se folosește soluția de $Hg(NO_3)_2$, care este puternic disociat.

Disocierea electrolitică a halogenurilor și pseudohalogenurilor de mercur variază descrescînd în seria :



$$HgCl_2 > HgBr_2 > Hg(SCN)_2 > HgI_2 > Hg(CN)_2$$

Solubilitatea lor în apă este diferită, cel mai puțin solubilă fiind HgI_2 ($6,36 \cdot 10^{-7}$%) și din acest motiv I^- nu se poate doza prin titrare cu $Hg(NO_3)_2$.

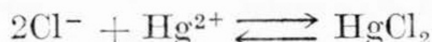
Ca *indicatori* în acest fel de titrări s-au folosit diferiți compuși, de exemplu : ureea care cu Hg^{2+} în exces formează un precipitat greu solubil ; fericianura de potasiu formează cu Hg^{2+} compusul $Hg_3[Fe(CN)_6]_2$; nitroprusiatul de sodiu, care cu Hg^{2+} dă precipitatul greu solubil $Hg[Fe(CN)_5NO]$ cu produsul de solubilitate $PS = 1,59 \cdot 10^{-10}$. Se mai utilizează ca indicatori și difenilcarbazida (1% în alcool), care cu Hg^{2+} formează un compus solubil colorat în roșu-violet, sau difenilcarbazona (1% în alcool), care formează un compus albastru sau violet, după aciditatea soluției.

Soluția titrată de azotat mercuric se obține plecînd fie de la $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5\ H_2O$ care se titrează cu NaCl de titru cunoscut, fie de la HgO p. a. folosit ca substanță etalon, titrul rezultînd prin cîntărire. HgO se dizolvă în acid azotic, în cantitate strict necesară, apoi se diluează cu apă la balon cotat.

Pentru o soluție 0,1 n de $Hg(NO_3)_2$ se cîntăresc 10,8301 g HgO sau 17 g $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5\ H_2O$ pentru un litru de soluție.

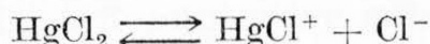
Pentru stabilirea titrului soluției de $Hg(NO_3)_2$ se cîntăresc 0,1—0,2 g NaCl p.a. sau se măsoară un volum de 25—30 ml dintr-o soluție de NaCl 0,1 n, cu titrul cunoscut, se diluează cu 100—150 ml apă distilată și se adaugă 0,2—0,3 ml nitroprusiat de sodiu (20% în apă). Se așază vasul de titrare pe un fond negru și, la temperatura obișnuită, se titrează cu soluția de $Hg(NO_3)_2$ pînă la opalescență lăptoasă persistentă.

La titrare se consumă $Hg(NO_3)_2$ cu ceva mai mult decît cere reacția :



$$2Cl^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgCl_2$$

deoarece $HgCl_2$ formată se disociază parțial în decursul titrării :



$$HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$$

Deci, pentru 2 echivalenți de Cl^- se consumă în realitate 1,0093 echivalenți Hg^{2+}, în loc de 1 echivalent. Ca urmare a acestui fapt, pentru calcularea titrului soluției de $Hg(NO_3)_2$ se înmulțește greutatea HgO cîntărit cu factorul 1,0093. Dacă s-a titrat cu NaCl, atunci se înmulțește greutatea NaCl cu factorul $\dfrac{1}{1,0093} = 0,9908$.

III. 21.1. Mercurometric

Dozarea ionilor Cl^-, Br^-, CN^- și SCN^- se realizează în aceleași condiții ca la stabilirea titrului soluției de $Hg(NO_3)_2$, în soluții acidulate cu acid azotic. Ca indicator se folosește soluția de nitroprusiat de sodiu, nu mai veche de 1—2 luni. Titrările se fac la temperatura obișnuită.

Soluțiile de analizat să fie suficient de diluate pentru ca la punctul de echivalență concentrația ionilor de titrat să fie sub limita de precipitare, solubilitatea lor fiind : pentru $HgCl_2$ 6,60 %, pentru $HgBr_2$ 0,62 %, pentru $Hg(SCN)_2$ 0,07 % la 25°, iar pentru $Hg(CN)_2$ 9,3 % la 13—14°.

Titrarea soluțiilor ce conțin ioni de SCN^- se poate face și în prezență de alaun feric ca indicator, adăugînd încet soluția de $Hg(NO_3)_2$ pînă cînd culoarea roșie-brună se decolorează complet.

Atît la soluțiile care conțin ioni SCN^-, cît și la cele cu CN^- se poate adăuga $Hg(NO_3)_2$ în exces, iar excesul de $Hg(NO_3)_2$ se retitrează cu tiocianat, indicator alaun feric, la temperatură mai mică decît 15°.

Din volumul soluției de $Hg(NO_3)_2$ folosit la titrare, se scade 0,2 ml pentru titrarea Cl^-, 0,13 ml pentru Br^- și SCN^- și 0,07 ml pentru CN^-. Aceste micșorări reprezintă volumul de $Hg(NO_3)_2$ necesar formării nitroprusiatului de mercur, pentru ca să se poată observa formarea opalescenței.

Cantitatea ionilor aflați în soluțiile analizate se calculează prin formula

$$g\ MX_2 = \frac{2n \cdot T \cdot MX_2}{Hg(NO_3)_2}.$$

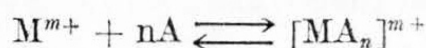
Titrările mercurimetrice indicate mai sus se pot efectua în prezența ionilor SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_3^-, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+} și Zn^{2+}, care nu jenează sau nu dau săruri greu solubile cu nitroprusiatul de sodiu.

Soluțiile sărurilor de mercur puternic disociate (azotat, perclorat sulfat etc.) se pot doza, cel mai bine, adăugînd un exces dintr-o soluție de NaCl cu titrul cunoscut, excesul titrîndu-se cu $Hg(NO_3)_2$ titrat, în prezență de nitroprusiat de sodiu pînă la apariția opalescenței persistente.

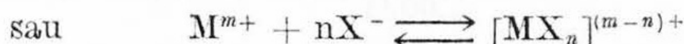
Minereurile de mercur se digerează cu un dezagregant oxidant (HNO_3 conc., $H_2SO_4 + HNO_3$ etc.), se îndepărtează excesul de dezagregant prin evaporare, se reia cu apă și se dozează mercurul cum s-a arătat mai sus.

III.22. Metode volumetrice cu formare de complecși

În capitolul II. 4 se arată formarea și stabilitatea combinațiilor complexe care sînt folosite în analiza gravimetrică. Reacțiile cu formare de complecși stabili pot fi utilizate și în analiza volumetrică. În volumetrie se utilizează acei liganzi care formează complecși de tip chelatic și amminocomplecși, de forma generală :



$$M^{m+} + nA \rightleftarrows [MA_n]^{m+}$$



sau $$M^{m+} + nX^- \rightleftarrows [MX_n]^{(m-n)+}$$

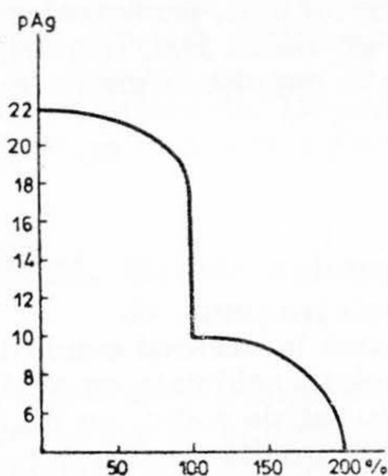
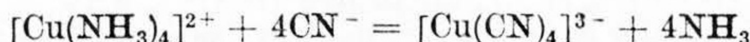


Fig.67. – Curba de titrare a CN^- cu $AgNO_3$.

Liganzii de tip A sînt molecule neutre (NH_3, etilendiamină etc.) ; liganzii de tip X^- sînt anioni (I^-, CN^-, SCN^- etc.). Liganzii pot fi monodentați și polidentați.

Liganzii care pot da complecși cu stabilitate mai mare cu un ion metalic, pot transforma un complex mai puțin stabil în altul mai stabil.

De exemplu :



$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- = [Cu(CN)_4]^{3-} + 4NH_3$$

În general, cunoscînd concentrația ligandului sau a ionului metalic, se poate determina concentrația ionului M^{n+} sau, invers, cea a ligandului, dacă printr-un indicator sau alt mijloc adecvat (potențiometric ...) se poate determina punctul de echivalență.

Pentru trasarea curbelor de titrare se calculează concentrația ionului M^{m+} în funcție de concentrația ligandului, ținînd seamă de diferitele etape ale titrării : înainte de punctul de echivalență, la punctul de echivalență și după punctul de echivalență.

Curba de titrare se trasează înscriind pe abscisă concentrația procentuală a titrantului, iar pe ordonată pM^{m+}, adică $-\lg[M^{m+}]$, pentru diferite momente ale titrării. Fig. 67 reprezintă curba de titrare a CN^- (0,2 m) cu $AgNO_3$ (0,1 m), cînd se formează complexul $[Ag(CN)_2]^-$.

III.22.1. Titrarea cianometrică a diferiților ioni metalici

Ionii CN^- dau complecși stabili cu diferiți ioni metalici : Ag^+, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}. Unii dintre acești ioni metalici pot fi titrați, în anumite condiții, cu o soluție de cianură de potasiu cu titrul cunoscut.

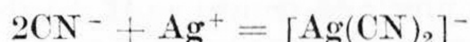
III. 22.1.1. Titrarea soluției de KCN. Se poate realiza cu $AgNO_3$ titrat după Liebig, folosind ca indicator AgI, sau după R. Ripan, în prezență de difenilcarbazonă ca indicator.

a. *Dozarea cianurilor după Liebig.* Soluția ce conține ioni CN^- se titrează cu o soluție de $AgNO_3$ cu titrul cunoscut. Atît timp cît în soluție există ioni CN^- în exces, soluția rămîne limpede. Cînd toată cianura

a fost complexată ca $[Ag(CN)_2]^-$, excesul de Ag^+ va precipita $Ag[Ag(CN)_2]$ și sfîrșitul titrării va fi marcat prin apariția unei opalescențe persistente. Titrarea se face sub agitare puternică și vasul de titrare va fi așezat pe un fond negru, pentru a se observa mai ușor opalescența.

Pentru sesizarea mai ușoară și mai precisă a punctului de echivalență, deci finele reacției, în soluția de cianură se adaugă amoniac și iodură de potasiu. În soluția puternic amoniacală, excesul de Ag^+ nu mai poate forma precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$, deoarece acesta se dizolvă în amoniacul prezent, formînd $[Ag(NH_3)_2]^+$ solubil. Dar iodura KI va forma AgI, care nu se dizolvă în amoniac și astfel va apărea o opalescență vizibilă și stabilă.

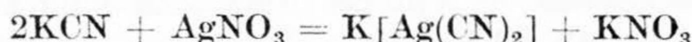
Pentru calcularea titrului se consideră reacția :



$$2CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$$

deci la un echivalent de Ag^+ corespund doi echivalenți de CN^-.

b. *Dozarea cianurilor după R. Ripan.* Soluția de cianură (0,05—0,1m) alcalinizată pînă la pH = 9, se adaugă 4—5 picături de difenilcarbazonă (0,3 % în alcool), cînd soluția se colorează slab brun. Se titrează cu o soluție de $AgNO_3$ 0,1—0,05 n. Are loc reacția :



$$2KCN + AgNO_3 = K[Ag(CN)_2] + KNO_3$$

Alcalinitatea scade și soluția se decolorează. La punctul de echivalență, odată cu apariția opalescenței de $Ag[Ag(CN)_2]$, excesul ionilor de Ag^+ colorează soluția în violet. Este necesar ca aproape de punctul de echivalență să se mai adauge 1—2 picături din soluția de difenilcarbazonă.

Dacă se continuă titrarea, se formează precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$, și la al doilea punct de echivalență va dispărea culoarea violetă și totodată precipitatul se va colora în albastru.

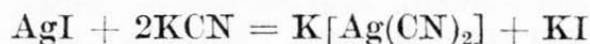
La primul punct de echivalență, la un echivalent de Ag^+ se vor consuma 2 echivalenți de CN^-, iar la al doilea punct de echivalență, socotind toată cantitatea de $AgNO_3$ consumat, la un echivalent de Ag^+ va corespunde un singur echivalent de CN^-. Astfel se pot compara cele două rezultate, considerînd cele două volume de soluție de $AgNO_3$ consumate.

III. 22.1.2. Dozarea cianometrică a Ag^+, Cu^{2+}, Ni^{2+} etc. Dozarea acestor ioni se face după cum urmează :

a. *Dozarea Ag^+.* În soluția ce conține Ag^+ se adaugă un exces dintr-o soluție de KCN și excesul se retitrează cu $AgNO_3$, așa cum s-a arătat la stabilirea titrului soluției de KCN.

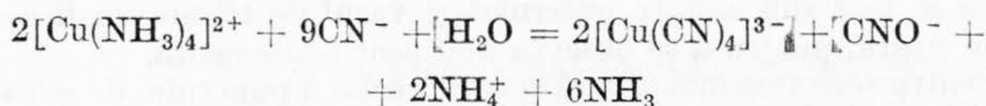
b. *Dozarea Cu^{2+}.* Soluția care conține Cu^{2+} se tratează cu o soluție de NaOH pînă apare precipitatul de $Cu(OH)_2$. După aceasta se adaugă amoniac pînă ce $Cu(OH)_2$ se dizolvă și soluția se colorează în albastru, mai mult sau mai puțin intens, după cantitatea de Cu^{2+}. Acum se titrează cu soluția de KCN pînă la dispariția culorii albastre (decolorare).

Pentru a sesiza mai ușor sfîrșitul titrării, la soluția amoniacală, parțial decolorată, se adaugă 1 ml KI 0,1 n și $AgNO_3$ cu picătura pînă apare o opalescență slabă persistentă. Se continuă apoi titrarea cu KCN pînă ce dispare opalescența, datorită reacției :



$$AgI + 2KCN = K[Ag(CN)_2] + KI$$

Soluția albastră de cupru conține ionii amoniacali $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, care prin titrare cu KCN se decolorează datorită reacției:



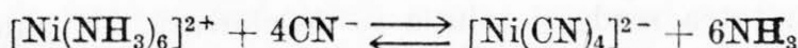
$$2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 9CN^- + H_2O = 2[Cu(CN)_4]^{3-} + CNO^- + 2NH_4^+ + 6NH_3$$

deoarece constanta de stabilitate a complexului cianic este mai mare decît a complexului amoniacal de cupru. Astfel:

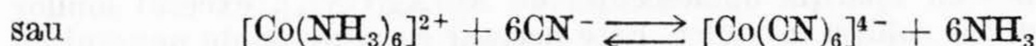
$$K = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 4{,}6 \cdot 10^{-14} \text{ și } K = \frac{[Cu^+][CN^-]^4}{[Cu(CN)_4]^{3-}} = 5 \cdot 10^{-28}.$$

Pentru dozarea volumetrică a cuprului din minereuri și aliaje, după dezagregarea lor, se precipită cuprul cu H_2S sub formă de CuS și sulfura se dizolvă în HNO_3 conc. Se evaporă la sec, se reia cu apă și se efectuează titrarea așa cum s-a descris mai sus.

c. *Dozarea Ni^{2+} și Co^{2+}.* La soluția care conține ioni de Ni^{2+} sau de Co^{2+} se adaugă amoniac pînă la dizolvarea precipitatului ce se formează la început (sarea bazică de Ni^{2+} sau Co^{2+}) și soluția devine alcalină. Se adaugă 1 ml KI 0,1 n și apoi în picături $AgNO_3$ pînă ce se formează o opalescență persistentă de AgI. Se titrează cu soluția de KCN pînă la solvirea AgI, cînd are loc reacția:



$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows [Ni(CN)_4]^{2-} + 6NH_3$$

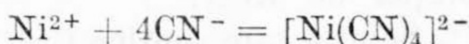


sau $$[Co(NH_3)_6]^{2+} + 6CN^- \rightleftarrows [Co(CN)_6]^{4-} + 6NH_3$$

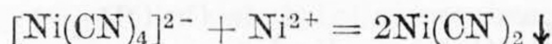
La dozarea cianometrică a Cu^{2+} sau a Ni^{2+} sau a Co^{2+} nu trebuie să fie prezenți ceilalți ioni care de asemenea pot da cianuri (Ag, Cu, Ni, Co, Mn, Zn, Cd, Hg).

Ionii Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} pot fi legați în complecși stabili cu acid tartric sau acid citric, adăugați înainte de a se adăuga amoniac. De observat este că, pentru dozarea volumetrică a Cu^{2+}, Ni^{2+} sau Co^{2+}, se recomandă ca titrul soluției de KCN să se stabilească cu Cu metalic electrolitic, respectiv cu Ni sau Co metalic pur, dizolvați în HNO_3 conc., evaporare la sec și reluare cu apă.

d. *Dozarea cianometrică a Ni^{2+} cu indicator difenilcarbazonă* (R. Ripan). La un volum de soluție titrată de KCN (0,1 sau 0,01 n) se adaugă 3—4 picături soluție de difenilcarbazonă (0,3% în alcool) și se titrează cu soluție de nichel (la balon cotat) în prealabil neutralizată, pînă ce la punctul de echivalență, excesul de ioni de Ni^{2+} colorează soluția în roșu. Titrarea se bazează pe reacțiile:



$$Ni^{2+} + 4CN^- = [Ni(CN)_4]^{2-}$$



$$[Ni(CN)_4]^{2-} + Ni^{2+} = 2Ni(CN)_2\downarrow$$

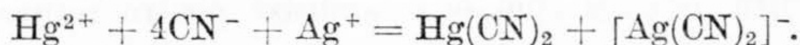
Pentru calcul se ia în considerare prima reacție de formare a complexului $[Ni(CN)_4]^{2-}$,

$$g\ Ni = \frac{n \cdot T \cdot Ni^{2+}}{4KCN}.$$

După R. Ripan, se pot doza, în mod invers, cianurile solubile, în prezență de difenilcarbazonă, cu o soluție de $NiSO_4$ cu titrul cunoscut, stabilit electrolitic sau gravimetric cu dimetil glioximă.

e. *Dozarea cianometrică a Hg^{2+}*. Soluția ce conține Hg^{2+} se tratează cu un exces de soluție titrată de KCN, se adaugă 6–8 ml soluție de amoniac 15 % și 0,2 g KI. Excesul de KCN se retitrează cu $AgNO_3$ pînă la opalescență de AgI persistentă.

Are loc reacția globală



$$Hg^{2+} + 4CN^- + Ag^+ = Hg(CN)_2 + [Ag(CN)_2]^-.$$

De aici rezultă că pentru un mol de HgX_2 corespunde 1 mol de $AgNO_3$. Pentru calcularea cantității de Hg^{2+} se procedează astfel:

Dacă s-au adăugat n_1 ml soluție KCN cu titrul T_1 și excesul de KCN s-a titrat cu n_2 ml soluție de $AgNO_3$ cu titrul T_2, atunci excesul de KCN va fi

$$\text{g KCN} = \frac{2n_2 \cdot T_2 \cdot \text{KCN}}{\text{AgNO}_3} = b,$$

iar $n_1 \cdot T_1 - b = a$ g KCN, atunci

$$\text{g Hg} = \frac{a \cdot \text{Hg}}{2\text{KCN}}.$$

Combinațiile de mercur greu solubile în apă se solubilizează în HNO_3 conc. pe baie de apă apoi se fierbe soluția pentru îndepărtarea gazelor nitroase. În același mod se dezagregă și combinațiile organomercurice cu HNO_3 sau $HClO_4$ sau apă regală, după care se diluează cu apă, și Hg^{2+} se dozează cianometric.

III.22.1.3. Titrarea Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} prin formarea complecșilor tiocianato-piridinici. G. Spacu și colab., începînd din anul 1922, au elaborat metode gravimetrice pentru dozarea unor ioni metalici sub formă de complecși tiocianato-piridinici $[MPy_x](SCN)_2$ unde M = Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Mn, x = 2 sau 4 și Py = piridină (v. p. 99 u și 352 u).

Prin utilizarea unei soluții titrate de NH_4SCN, ionii menționați pot fi dozați volumetric, indirect, prin retitrarea excesului de SCN^-. Reacțiile care au loc sînt:



$$M^{2+} + xPy + 2SCN^- = [MPy_x](SCN)_2$$

Modul de lucru. La soluția neutră sau slab acidă care conține ion de Ni^{2+} (G. Spacu, R. Ripan) sau de Co^{2+} (G. Spacu, M. Kuraș) introdusă într-un balon cotat de mărime potrivită, se adaugă 0,5–1,0 ml de piridină și un exces dintr-o soluție titrată de NH_4SCN 0,1 n. Se agită și se încălzește pînă la fierbere, agitînd în continuare pentru aglomerarea precipitatului și evitarea spumării. După răcire se completează cu apă pînă la marca balonului cotat. Se omogenizează și se filtrează pe un filtru uscat. Se aruncă primii 10–15 ml, iar din rest pe o cotă parte se titrează excesul de SCN^-. Pentru aceasta, volumul măsurat se acidulează slab cu HNO_3 și se adaugă un exces dintr-o soluție de $AgNO_3$ 0,1 n, iar excesul de Ag^+ se titrează după metoda Volhardt.

La dozarea Ni^{2+} se poate lucra pe toată soluția filtrată, spălîndu-se precipitatul cu o soluție apoasă 5% de piridină. Filtratul se acidulează și se procedează ca la metoda Volhardt.

În cazul dozării Zn^{2+} sau Cd^{2+}, se adaugă mai întîi soluția de NH_4SCN 0,1 n și apoi piridina.

Dozarea Cu^{2+} (A.Tetamanzi), a Zn^{2+} (G. Spacu și C.G. Macarovici) și a Cd^{2+} (R. Ripan) se face la rece, cînd, în loc de încălzire, se lasă să stea 15 minute, agitînd din timp în timp și apoi se filtrează. La precipitarea cadmiului se adaugă o cantitate de 2—3 ori mai mare de SCN^- și cîte 5 ml piridină pentru 0,05 g Cd, se aduce la semn, se agită și după 2 ore se filtrează pe filtru uscat și apoi se procedează pentru retitrarea SCN^- în exces.

Produsele de solubilitate ale acestor complecși sînt destul de mici. Astfel

$[CuPy_2](SCN)_2$, $PS = 2{,}46 \cdot 10^{-9}$, eroare de titrare $\pm$ 0,1 %

$[CoPy_4](SCN)_2$, $PS = 2{,}08 \cdot 10^{-7}$, eroare de titrare $\pm$ 0,25 %

$[NiPy_4](SCN)_2$, $PS = 4{,}34 \cdot 10^{-7}$, eroare de titrare $\pm$ 0,1 %

$[CdPy_{2(4)}](SCN)_2$, $PS = 3{,}84 \cdot 10^{-7}$, eroare de titrare $-0{,}4 \ldots +0{,}1$ %

$[ZnPy_2](SCN)_2$, $PS = 1{,}56 \cdot 10^{-6}$, eroare de titrare $\pm$ 1,2 %.

Pentru calcularea cantității ionilor respectivi se raționează astfel: dacă se adaugă n_1 ml NH_4SCN 0,1 n cu factorul F_1, n_2 ml $AgNO_3$ 0,1 n cu factorul F_2 și pentru excesul de $AgNO_3$ s-au folosit n_3 ml NH_4SCN 0,1 n cu F_1, de unde rezultă că pentru ionul metalic dozat s-au folosit n ml NH_4SCN 0,1 n, deci

$$n = [(n_1 + n_3)F_1] - n_2F_2$$

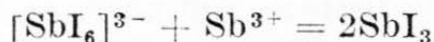
Aceste dozări se fac pe soluții care conțin numai unul din ionii metalici menționați sau cel mult doi, de exemplu, $Ni^{2+} + Co^{2+}$, determinîndu-se astfel suma lor, urmînd ca unul dintre ei să fie dozat pe altă cale și, prin diferență, să se afle cantitatea celuilalt (G. Spacu și C.G. Macarovici).

III.22.1.4. Dozarea Sb^{3+} și Bi^{3+} cu formare de iodo-complecși. Dozarea se efectuează după cum urmează:

a. Într-un volum măsurat din soluția titrată de KI 0,1 n ce conține 25 % H_2SO_4 în volume, se picură sub agitare puternică soluția ce conține Sb^{3+} pînă ce apare o tulbureală ce indică finele primei faze a reacției. Continuînd titrarea se formează un precipitat portocaliu de SbI_3. Reacțiile care au loc sînt:



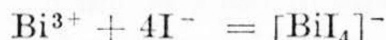
$$Sb^{3+} + 6I^- = [SbI_6]^{3-}$$



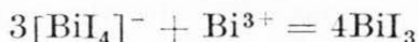
$$[SbI_6]^{3-} + Sb^{3+} = 2SbI_3$$

Prin urmare, pentru 1 Sb^{3+} corespund $6I^-$, de unde se deduce conținutul în Sb^{3+} al soluției analizate.

b. La fel se procedează pentru dozarea Bi^{3+} cu KI 0,1 n ce conține 10 % H_2SO_4, pe baza reacțiilor:



$$Bi^{3+} + 4I^- = [BiI_4]^-$$

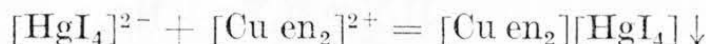


$$3[BiI_4]^- + Bi^{3+} = 4BiI_3$$

La sfîrșitul titrării apare o tulbureală neagră de BiI_3. La $1Bi^{3+}$ corespund $4I^-$.

III.22.1.5. Dozarea Hg^{2+} cu $[Cu\ en_2](NO_3)_2$ după G. Spacu și V. Armeanu. Reactivul de titrare este o soluție de $[Cu\ en_2](NO_3)_2$ al cărui titru se stabilește electrogravimetric sau prin altă metodă. Soluția de $[Cu\ en_2](NO_3)_2$ are culoare violetă, culoare ce servește ca indicator pentru recunoașterea sfîrșitului reacției.

Se procedează astfel : la soluția neutră de HgX_2 se adaugă KI (1 – 2 g pentru 0,3 g HgX_2) ; se precipită HgI_2 roșie, care se dizolvă în exces de iodură formînd complexul $[HgI_4]^{2-}$. La titrare cu soluția de $[Cu\ en_2](NO_3)_2$, complexul anionic de mercur formează cu complexul cationic de cupru, un precipitat de compoziție $[Cu\ en_2][HgI_4]$. Excesul de reactiv colorează în violet soluția limpede de deasupra precipitatului, marcînd astfel sfîrșitul titrării. Pentru calcul se consideră reacția



$$[HgI_4]^{2-} + [Cu\ en_2]^{2+} = [Cu\ en_2][HgI_4]\downarrow$$

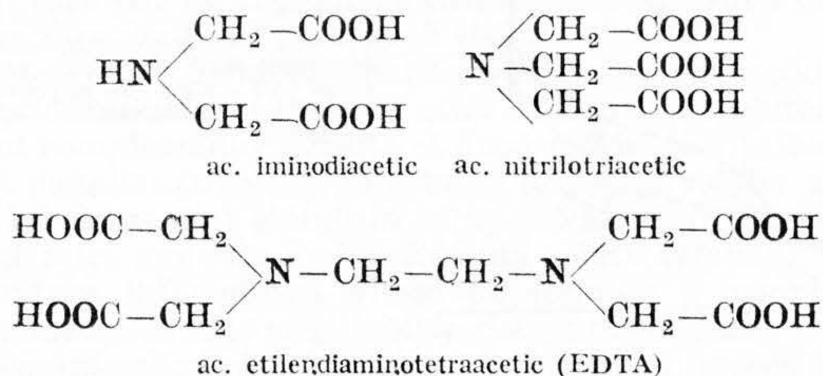
corespunzînd pentru $1Hg^{2+}$ un mol $[Cu\ en_2](NO_3)_2$.

III. 23. Complexometrie

Liganzii complexanți descriși mai înainte au un singur atom donor de electroni în molecula lor, de aceea utilizarea acestor substanțe în analiza volumetrică este relativ restrînsă.

Liganzii polidentați chelatizanți prezintă posibilități mai mari. Acest fel de liganzi au fost introduși în chimia analitică de către G. Schwarzenbach din Zürich, începînd din 1945. Astăzi se cunosc forte multe astfel de substanțe, care au fost numite *complexoni*.

Inițial, G. Schwarzenbach și colab. au studiat următorii liganzi aminopolicarboxilici :

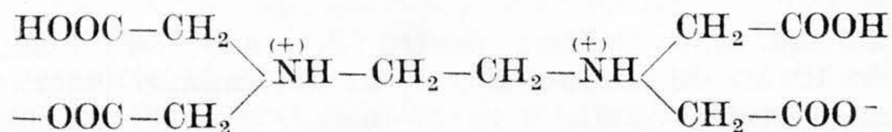


ac. iminodiacetic ac. nitrilotriacetic

ac. etilendiaminotetraacetic (EDTA)

Acești acizi și mulți alții asemănători lor sînt caracterizați prin aceea că formează complecși cu majoritatea cationilor. Ei satisfac întreaga capacitate de coordinare a multor ioni metalici. Obișnuit, astfel de liganzi formează complecși numai în raport de 1M : 1L, cu cicluri chelatice de 5 atomi, ceea ce le conferă o stabilitate atît de mare, încît în soluțiile lor nu se poate pune în evidență cationul respectiv prin reacțiile analitice obișnuite. De aceea aceste substanțe au fost numite *complexoni*.

Substanța cea mai des folosită în analiza chimică este acidul etilendiaminotetraacetic, numit *Complexon II* (EDTA, titriplex II, trilon B, versen etc.) cu formula de formă betainică :

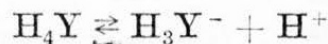


Complexonul II (EDTA) este o pulbere granulară albă, greu solubilă în apă (0,2 %), dar ușor solubilă în hidroxizi alcalini, are masă moleculară 292,25 și se notează prescurtat H_4Y.

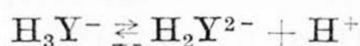
Sarea sa disodică, complexon III (titriplex III etc.) notat $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, are masa moleculară 372,25 și este ușor solubil în apă, circa 10 %.

Complexonul II este un acid suficient de tare (ca și alți complexoni), disocierea uneia din grupele carboxilice mărește aciditatea unei alte grupe carboxilice, disocierea lor avînd loc aproape concomitent, adică « doi protoni într-un salt ». Constantele lor de disociere au valori foarte apropiate.

Curba de titrare a acidului EDTA prezintă trei domenii de titrare (fig. 68). Prima reprezintă disocierea aproape concomitentă a 2 protoni :



$$H_4Y \rightleftharpoons H_3Y^- + H^+$$



$$H_3Y^- \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + H^+$$

a doua corespunde formării anionului HY^{3-} și ultima a anionului Y^{4-}.

În prezența unui exces de ioni alcalino-pămîntoși, anionul H_2Y^{2-} se comportă ca un acid bibazic, care disociază concomitent ambii protoni.

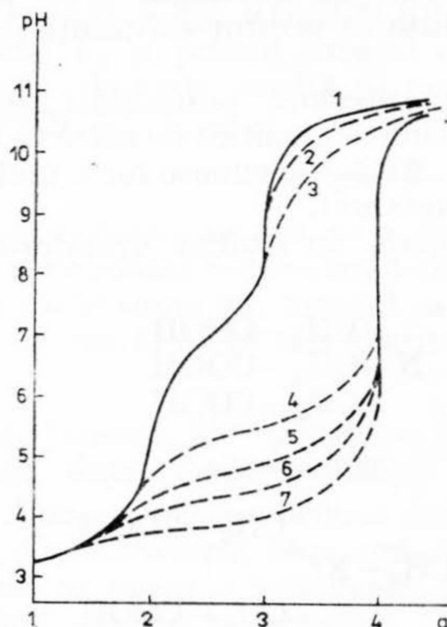


Fig.68. — Curbele de titrare ale acidului EDTA 10^{-3} m cu $(CH_3)_4$ NOH 0,1 n în prezență de :

1 – acidul singur; celelalte curbe, în prezență de: *2* – Na^+ ; *3* – Li^+ ; *4* – Ba^{2+} ; *5* – Mg^{2+} ; *6* – în prezența unei cantități echivalente de $CaCl_2$; *7* – Ca^{2+}.

Prin chelatizare cu complexoni, stabilitatea complexului crește foarte mult între anumite limite de pH, astfel încît prin creșterea concentrației ionilor de hidrogen se îndepărtează ligandul din complex și se formează sarea de amoniu corespunzătoare.

Stabilitatea complexului chelatic depinde de numărul și mărimea ciclurilor chelatice. EDTA poate forma numărul maxim de cicluri chelatice, toate fiind pentaatomice, de aici și stabilitatea neobișnuită a complecșilor respectivi.

Stabilitatea mare a complexonaților metalici a permis utilizarea lor pentru determinări gravimetrice, volumetrice și colorimetrice, fiind și foarte selectivi.

Complexonii sînt utilizați pentru determinarea alcalimetrică a cationilor, în titrări de oxido-reducere, în determinări colorimetrice, în polarografie, în cromatografie și electroforeză, în analiza calitativă etc.

În cele ce urmează ne vom referi în special la titrările complexometrice folosind ca reactiv titrant complexon III (titriplex III), $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$.

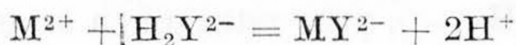
Titrarea ionilor metalici cu complexon III este posibilă pe două căi principial diferite.

Prin una din căi, pentru recunoașterea sfîrșitului titrării se adaugă în soluție un indicator special, *indicator metalic*, care după chelatizarea ionului metalic de dozat cu complexon III, își schimbă brusc culoarea.

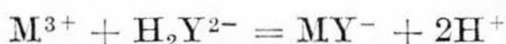
În celălalt mod de titrare, a se adaugă complexonul III, care prin chelatizarea ionului metalic pune în libertate o cantitate echivalentă de ioni H^+, ce se pot doza alcalimetric sau prin altă metodă volumetrică cunoscută. Această din urmă metodă însă este foarte puțin utilizată.

III.23.1. Principiul titrărilor complexometrice

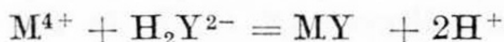
În determinările complexometrice, prin adăugarea treptată a soluției titrante de complexon, în soluția de analizat se formează, practic instantaneu, complecși foarte puțin disociați cu diferiți ioni metalici. Anionul complexonului III, H_2Y^{2-}, reacționează cu diferiții cationi schematic în modul următor:



$$M^{2+} + H_2Y^{2-} = MY^{2-} + 2H^+$$



$$M^{3+} + H_2Y^{2-} = MY^- + 2H^+$$



$$M^{4+} + H_2Y^{2-} = MY + 2H^+$$

Din aceste reacții rezultă că un echivalent-gram de metal reacționează cu un echivalent-gram de complexon, indiferent de valența metalului.

Factorii care pot să influențeze titrarea sînt: pH-ul soluției, temperatura, natura dizolvanților, electroliții străini.

Constantele de stabilitate aproape ale tuturor complecșilor sînt cunoscute și întrunite în diferite tabele de calcul folosite în chimia analitică.

În cazul complexonilor rezultă că după mărimea constantelor de stabilitate, ionii metalici trivalenți sînt stabili în soluții relativ acide, iar cei ai metalelor bivalente sînt stabili în soluții alcaline. De aceea pH-ul trebuie menținut între anumite limite, folosind soluții tampon.

Temperatura influențează viteza de formare a complecșilor, dar, în general, influența ei este neglijabilă. Solvenții organici măresc mult stabilitatea complecșilor. De obicei, stabilitatea complecșilor scade în prezența electroliților în concentrații prea mari, care îngreunează indicarea sfîrșitului titrării.

III.23.2. Indicatori complexometrici sau indicatori metalici

Sfîrșitul reacției, la punctul de echivalență, este marcat de așa-numiții indicatori complexometrici, care au proprietăți asemănătoare cu indicatorii acido-bazici. Indicatorii acido-bazici își schimbă culoarea la modificarea pH-ului, indicatorii complexometrici reacționează la modificarea concentrației unui cation, de unde numele de indicatori metalici.

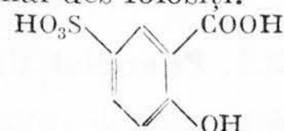
Indicatorii metalici sînt substanțe care formează complecși cu ionul metalic de titrat, dar de culoare diferită decît culoarea indicatorului nelegat. Acești complecși ai indicatorului sînt mai puțin stabili decît complecșii chelați formați de complexon III sau de alt complexon.

Desfășurarea titrării se petrece astfel : la soluția de analizat se adaugă indicatorul metalic, care formează un complex cu ionul metalic prezent. În acest mod, soluția de analizat se colorează corespunzător culorii complexului format. Se menține o valoare determinată a pH-ului cu o soluție tampon și se titrează cu soluția de complexon III. În aceste condiții ionul metalic este legat de complexon într-un complex intern (chelat) mai stabil decît complexul cu indicatorul metalic.

Se cere ca indicatorul să reacționeze rapid și reversibil cu ionul metalic, complexul format să fie ușor solubil în mediul de titrare și să fie colorat caracteristic.

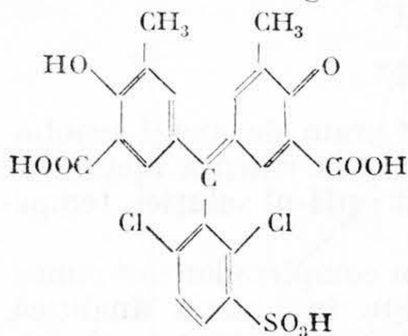
Astăzi se cunosc un mare număr de indicatori metalici cu caracter de liganzi, dintre care vom menționa cîțiva din cei mai des folosiți.

1) *Acidul sulfosalicilic* :

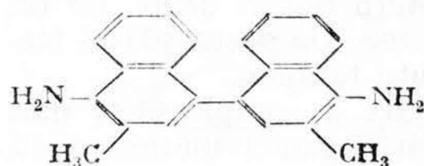


Soluția de acid sulfosalicilic de 5% în apă se poate păstra. Este un indicator specific pentru determinarea Fe^{3+} în soluție acidă, pH 2—3 ; viraj de la roșu la galben.

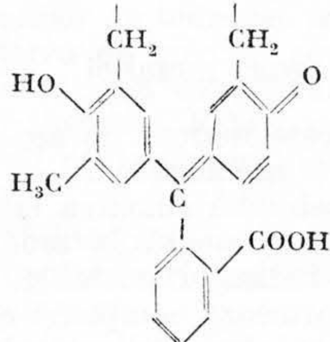
2) *Albastru de variamin*, $CH_3O-C_6H_4-NH-C_6H_4-NH_2 \cdot HCl$ (clorhidrat de 4-amino-4′-metoxi-difenilamina) (Soluție 1% în apă sau în acid clorhidric 0,1 n). Indicator pentru Fe^{3+} la pH 2—3 ; Al^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zr^{IV} se dozează la pH 4—5, prin retitrare cu o sare de Fe(III) ; viraj, violet-albastru la galben.



3) *Chromazurol S* (Eriochrom azurol), (se dizolvă 0,1—0,4 g în 100 ml apă). Se folosește la determinarea Al^{3+} la pH 4—5, virajul este de la violet-portocaliu la albastru-verde ; Cu^{2+} la pH 6—6,5, viraj albastru-verde ; Fe^{3+} la pH 2 în prezență de amestec $CH_2Cl-COOH$ + CH_3COONa, viraj verde-albastru la portocaliu-auriu ; Zr^{4+} la pH 2, viraj roșu-violet la portocaliu.



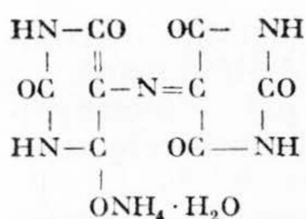
4) *3,3′-Dimetil-naftalină* (soluție 1% în acid acetic glacial). Se folosește la dozarea Zn^{2+} în prezență de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ la pH 5, virajul este de la violet la incolor. Ionii Al^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} se dozează la pH 5 prin retitrare cu zinc în prezență de $[Fe(CN)_6]^{3-}$.



5) *Purpurftaleină* (acid cresol-ftalein-bismetil-imino-diacetic) (soluție 0,1 g în 1—2 ml amoniac concentrat și se diluează la 100 ml cu apă). Se utilizează pentru titrarea Sr și Ba la pH ≥ 11. Viraj de la roșu-violet la roz deschis sau incolor.

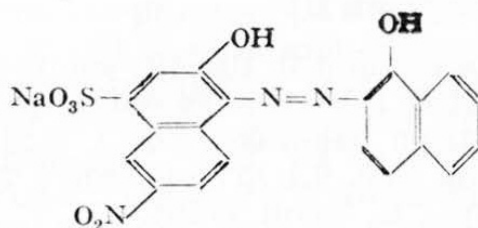
Indicatorul se poate păstra aproximativ 1 săptămînă. Pentru întărirea virajului indicatorului se poate adăuga la soluția de titrat 30—50% alcool.

6) *Murexid* (sarea de amoniu a acidului purpuric) Indicatorul se poate folosi în amestec cu NaCl (1 g murexid cu 199 g NaCl) cînd se păstrează

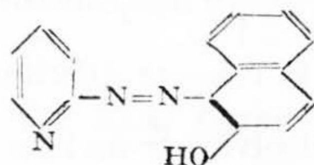


nedefinit sau se poate prepara proaspăt în soluție apoasă (0,1 g murexid cu cîțiva ml apă). Din amestecul solid se iau porțiuni mici iar din soluția saturată se folosește partea limpede, cîteva picături. Murexidul se folosește la determinări de: Ca^{2+}, Co^{2+} la pH $\geqslant$ 12 cînd virajul este de la roșu la violet; Cu^{2+}, Ni^{2+} la pH=7–9,5, viraj de la portocaliu la violet.

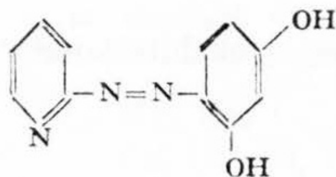
7) *Negru eriocrom T* (sarea de sodiu a acidului 1-(hidroxi-2-naftol-azo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonic), (soluție 0,2 g în 15 ml trietanolamină și 5 ml alcool absolut). În apă nu este stabil, la nevoie se poate dizolva 0,2% în alcool. Se mai poate prepara un amestec solid cu NaCl (1 g Eriocrom T cu 99 g NaCl). La pH 10–11 se determină Ca, Zn, Mg în prezență de soluție tampon (350 ml amoniac concentrat și 54 g NH_4Cl la 1000 ml).



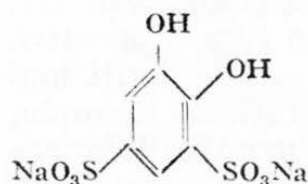
Al^{3+} se determină la pH 7–8; Bi la pH 9–10; Ga, In la pH 6,5–9,6; Ni^{2+}, Pb^{2+} la pH 9–10 etc. Viraj de la roșu-rubiniu la albastru.



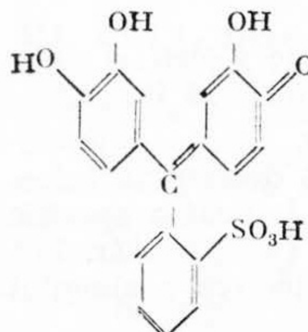
8) *PAN*, (1-(2-piridil-azo)-2-naftol), (soluție 0,1% în etanol sau metanol) viraj de la roșu la galben. Se determină: Cu^{2+} la pH 6, titrare directă; Pb^{2+} la pH 5–7, titrare directă; Zn^{2+}, Cd^{2+}, în soluție slab acetică; Co^{2+}, Ni^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Pb^{2+} în soluție slab acetică, prin retitrare cu sare de cupru la 70–80°.



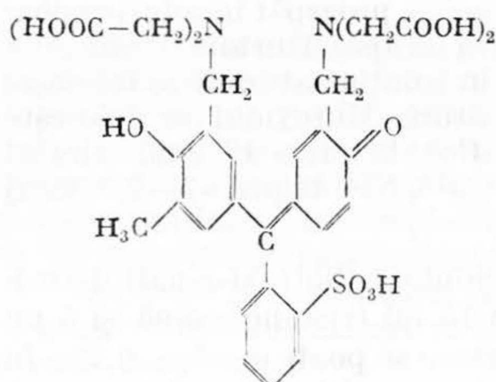
9) *PAR*, (4-(2-piridil-azo)-rezorcină), (soluție 0,1% în apă; se poate păstra mai multe luni). Se determină Cu^{2+}, Pb^{2+}, pH 5; viraj de la roșu la verde-portocaliu.



10) *Tiron*, (sarea disodică a acidului pirocatechin-3,5- disulfuric) (soluție 2% în apă). Se dozează Fe^{3+}, pH 2–3; viraj: albastru la incolor.



11) *Violet de pirocatechină* (pirocatechină sulfoftaleină) (soluție 0,1% în apă, stabilă). Se dozează Bi^{3+}, Th(IV), pH 2–3; Ga^{3+}, pH 3,8. Pentru Bi și Ga, viraj de la albastru la galben; pentru Th, viraj de la roșu-violet la galben. De asemenea Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}.



12) *Xilenoloranj*, (3,3'-bis-(carboximetil)-aminometil-o-crezolsulfoftaleină. Soluție apoasă 0,5%. La pH 5–6 este galben-citrin, în soluțiile alcaline este roșu-violet intens.

În soluții acide formează cu ionii metalici complecși colorați în roșu sau roșu-violet. La titrare cu complexon, virajele de culoare sînt foarte nete. De aceea acest indicator este considerat superior celorlalți indicatori metalici. În prezența sa se determină : Bi pH 1–2, Th pH 2,5–3,5, Pb, Zn, Cd, Hg, La, Sc, Ln^{3+}, pH 5–6 ; viraj roșu (purpuriu) la galben ca lămîia.

III. 23.3. Titrări cu complexon III

Soluțiile reactive folosite obișnuit în titrările complexometrice sînt :

Soluția de complexon III 0,1 m se obține prin dizolvarea în apă a 37,225 g complexon, într-un balon cotat de 1 litru.

Soluție de sulfat de zinc, 0,1 m ; se dizolvă 28,756 g sulfat de zinc p.a. într-un litru de apă, la balon cotat.

Soluție de sulfat de magneziu, 0,1 m ; se dizolvă 24,65 g sulfat de magneziu p.a. într-un litru de apă, la balon cotat.

Se recomandă ca înainte de a-l cîntări, sulfatul de magneziu (care, la păstrarea în aer, pierde din apa de cristalizare) să fie ținut în exsicator alături de un amestec format din 5 părți $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ și o parte apă.

La toate aceste soluții de reactivi, pentru a obține soluții mai diluate de 0,05 m sau 0,01 m, se diluează corespunzător soluțiile 0,1 m.

Soluții tampon. Pentru titrările complexometrice se folosesc diferite soluții tampon, dintre care menționăm :

a) 350 ml amoniac concentrat și 54 g NH_4Cl se dizolvă într-un litru de apă ;

b) acid acetic — acetat de sodiu, pH ~ 5.

Neutralizarea sau stabilirea altui pH se controlează cu hîrtie indicator universală pentru diferite domenii de pH.

Determinarea cationilor în amestec

Aproape toți ionii metalici polivalenți formează cu complexon III, combinații chelatice stabile, astfel încît nu este posibilă o titrare selectivă directă. Totuși există o serie de posibilități de a determina diferiți ioni metalici, unii în prezența altora, fără a fi necesar a fi separați. De exemplu, prin variația domeniului de pH, alegerea indicatorului metalic, folosirea unor substanțe mascante sau adăugarea unor reactivi precipitanți selectivi. Astfel :

În mediu acid se pot titra Bi sau Th în prezență de violet de pirocatechină ca indicator, fără ca la pH-ul respectiv al soluției să fie antrenate și alte metale.

Prin alegerea indicatorului metalic specific se pot determina selectiv unele metale. De exemplu, acidul sulfosalicilic este indicator specific pentru titrarea fierului în prezența Mg, Ca, Al, Cr, Mn, Co, Ni și Zr. Tot așa indicatorul 3,3'-dimetilnaftidină permite titrarea selectivă a zincului în prezență de Mg și Ca.

Ca *substanțe de mascare* a unor ioni metalici în amestec cu alții care rămîn liberi și pot fi titrați complexometric menționăm :

Cianura de potasiu, care formează combinații complexe foarte stabile și solubile cu Zn, Cd, Hg, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} și Ag. Dintre aceștia, complecșii cianici ai zincului și cadmiului sînt ușor decomplexați de aldehida formică, permițînd titrarea lor.

Iodura de potasiu pentru complexarea și mascarea Hg^{2+}.

Fluorura de amoniu este potrivită pentru mascarea Al, Ca și Mg, cu care formează combinații foarte puțin solubile, sau pentru mascarea Ti și Be, care formează combinații foarte puțin disociate. Fluorurile precipitate nu împiedică mersul titrării.

Trietanolamina, $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_3$, se utilizează pentru mascarea metalelor trivalente Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}.

BAL (2,3-dimercapto-propanol), $CH_2(SH)-CH(SH)-CH_2OH$, lichid incolor (p.f. 89°), se utilizează în soluție alcoolică 10–20%. În mediu puțin acid, BAL fomează precipitate albe cu Zn, Cd, Hg, Sn, As, Sb, sau galbene cu Pb și Bi, solubile în amoniac, formînd complecși mai stabili decît complexonații respectivi. BAL nu se recomandă pentru mascarea Co, Ni și Cu, deoarece cu ionii respectivi formează complecși intens colorați.

Alți complexanți mascanți sînt : acid tiomalic, dietilditiocarbamat de sodiu etc.

— La titrările cu complexon III și indicator metalic, practic se aplică diferite procedee, cum sînt : titrarea directă ; titrarea prin deplasare (substituție) ; titrarea excesului de reactiv (retitrare) și titrarea indirectă.

Vom da unele exemple de titrare după fiecare din aceste procedee.

III. 23.4. Titrarea directă cu complexon

Soluția ce conține cationul de determinat se tamponează corespunzător și se titrează direct cu soluție 0,1 m de complexon față de indicatorul metalic ales. Astfel se pot determina ionii de

Mg, Zn, Cd — indicator negru eriocrom T ;
Ca, Co, Ni, Cu — indicator murexid ;
Al, Cu, Fe — indicator chromazurol S ;
Bi, Th — indicator de pirocatechină ;
Fe — indicator acid sulfosalicilic sau tiron ;
Zn — indicator 3,3′-dimetilnaftalină ;
Sr, Ba — indicator purpurftaleină.

III. 23.4.1. Determinarea Mg cu negru eriocrom T ca indicator. La 100 ml soluție de analizat, conținînd cel mult 25 mg Mg, se adaugă 2 ml soluție tampon *a* și o cantitate mică de indicator amestecat (1 : 100 NaCl) și se titrează cu complexon III, 0,1 n. Titrarea se conduce încet, la rece sau la cald (50°), pînă ce culoarea soluției virează net în albastru (fără nuanță violetă).

1 ml 0,1 m complexon III = 2,432 mg Mg.

Soluțiile prea acide se aduc mai întîi aproape de neutralitate cu NaOH.

III. 23.4.2. Determinarea Ca^{2+} cu murexid ca indicator. La soluția ce conține cel mult 50 mg Ca în 100 ml, se adaugă NaOH pînă la pH 12—12,5. Se introduce soluția de murexid și se titrează imediat cu complexon III, 0,1 m, pînă ce culoarea soluției virează de la portocaliu la violet. Titrarea se conduce foarte repede pentru a împiedica precipitarea $Ca(OH)_2$.

1 ml 0,1 m complexon III = 4,008 mg Ca.

Determinarea se poate efectua și în prezență de Mg și Ba. Stronțiul se titrează împreună cu calciul. Fe, Mn, Ti se pot masca cu puțină etanolamină, iar Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Cu, Pt se maschează cu KCN solidă. O cantitate prea mare de magneziu se titrează parțial împreună cu calciul. În acest caz, înainte de alcalinizare se adaugă un exces de complexon și se retitrează excesul cu o soluție de calciu de concentrație cunoscută.

III. 23.4.3. Determinraea Cu^{2+} cu cromazurol S, ca indicator. Soluția de Cu^{2+} aproape neutră, care poate conține pînă la 30 mg cupru în 100 ml soluție, se tratează cu 5 ml acetat de sodiu, aprox. 2 m și pH ~ 6. Se adaugă 0,3 ml indicator și se titrează cu complexon III (0,1 m sau 0,05 m) pînă ce culoarea soluției virează de la albastru la verde.

1 ml 0,1 m complexon III = 6,354 mg Cu.

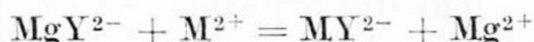
Dacă este Cu(I), atunci se încălzește mai întîi soluția de analizat cu 0,5 ml HNO_3 conc. După aceea se adaugă amoniac pînă apare culoarea slab albastră, apoi 5 ml acetat de sodiu 0,1 m și se continuă ca mai sus.

Cînd în aceeași soluție se află Cu(II) și Cu(I), se titrează Cu(II) în atmosferă de azot. Apoi, pe altă probă, se oxidează Cu(I) cu HNO_3 și se titrează cuprul total. Prin diferență se află Cu(I).

III. 23.5. Titrări complexometrice prin reacții de deplasare

Acest procedeu se poate aplica numai atunci cînd complexonații altor ioni metalici sînt mai stabili decît complexonatul de Mg sau de Zn.

În aceste cazuri, dacă la soluția de analizat se adaugă complexonat de Mg sau de Zn, are loc reacția de deplasare



$$MgY^{2-} + M^{2+} = MY^{2-} + Mg^{2+}$$

și magneziul (zincul) pus în libertate se titrează cu complexon. La aceste soluții se adaugă de la început complexonat de magneziu și potasiu sau de zinc și sodiu. Cantitatea echivalentă de Mg (Zn) devenită liberă se titrează cu complexon III și negru eriocrom T, ca indicator.

Reacțiile de deplasare se pot aplica și cu alți reactivi decît complexonul, cum ar fi KCN etc. De exemplu, determinarea Ag și Pd se poate efectua prin deplasarea Ni din complexul cu cianură, $K_2[Ni(CN)_4]$ și titrarea lui complexometrică. Deplasarea se poate realiza și cu aldehidă formică, în special pentru determinarea Zn^{2+}, Cd^{2+} etc.

III. 23.5.1. Determinarea Pb^{2+} și Hg^{2+}. Conținutul *global* al acestor doi ioni se poate determina dacă la soluția de analizat, slab acidulată sau nu cu acid tartric, se adaugă o cantitate suficientă de complexonat de magneziu, după aceea se alcalinizează și se titrează în mod obișnuit ionii Mg^{2+} deplasați cu complexon III, în prezență de negru eriocrom T.

Plumbul se determină separat pe o nouă probă egală din soluţia iniţială, după mascarea mercurului cu cianură de potasiu. Prin diferenţă se calculează mercurul.

1 ml 0,1 m complexon III = 20,721 mg Pb,

1 ml 0,1 m complexon III = 20,061 mg Hg.

III.23.5.2. Determinarea Zn^{2+} sau a Cd^{2+}. În soluţia slab acidă care conţine Zn^{2+} sau Cd^{2+}, alături de Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, se adaugă cîţiva mililitri din soluţia tempon şi KCN solidă, în porţiuni mici, pînă se complexează toţi cationii prezenţi. Terminarea acestei complexări se recunoaşte după schimbarea culorii soluţiei. Astfel: în prezenţa ionilor de Cu^{2+} soluţia se decolorează; dacă există ioni de Co^{2+} şi Ni^{2+}, soluţia se îngălbeneşte şi nu se mai schimbă dacă se adaugă KCN în plus; precipitatul format la început cu Hg^{2+} se dizolvă uşor într-un mic exces de KCN. Un exces de KCN nu influenţează titrarea. Se adaugă acum indicatorul negru eriocrom T, cînd în prezenţa Co şi Ni apare o coloraţie albastră sau verde, apoi cîţiva mililitri de aldehidă formică 10%, cînd zincul (cadmiu) este pus în libertate şi se titrează imediat cu complexon III, pînă ce culoarea roşie virează în albastru.

1 ml 0,1 m complexon III = 6,538 mg Zn,

1 ml 0,1 m complexon III = 11,241 mg Cd.

III. 24. Complexometrie prin retitrarea excesului de reactiv

Retitrarea complexometrică se bazează, de asemenea, pe stabilitatea mai mică a chelaţilor de Mg sau Zn cu complexon III, în comparaţie cu chelaţii corespunzători ai altor cationi.

Pentru determinările prin acest procedeu, se adaugă soluţiei un volum cunoscut din soluţia de complexon III şi excesul se determină cu soluţie de $MgSO_4$ sau $ZnSO_4$ de aceeaşi molaritate cu complexonul.

Unii cationi, cum sînt Al, Ti, Co, Ni, Cu ş.a. „blochează" indicatorul şi apare o coloraţie ireversibilă, de aceea la punctul de echivalenţă, indicatorul nu virează. De exemplu, Tl(III) formează un complex cu complexon III, dar care nu reacţionează cu indicatorul.

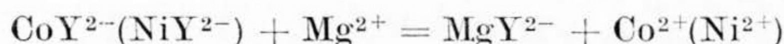
Tot prin acest procedeu se poate determina conţinutul ionului metalic din compuşii insolubili, cum sînt $BaSO_4$ sau $PbSO_4$, CaC_2O_4, $MgNH_4PO_4$ etc. Soluţia de complexon solubilizează aceste substanţe, iar excesul se retitrează cu sulfat de magneziu sau de zinc.

III. 24.1. Determinarea Co^{2+} şi Ni^{2+}

Soluţiile ce conţin Co^{2+} sau Ni^{2+} formează cu negru eriocrom T complecşi foarte stabili şi de aceea nu se pot titra direct şi se procedează astfel:

La soluţia de Co^{2+} sau Ni^{2+} se adaugă un mic exces de soluţie 0,01 m de complexon III, apoi, dacă este necesar, se neutralizează cu NaOH şi se adaugă 2 ml soluţie tampon pentru 100 ml soluţie. Se retitrează imediat cu o soluţie 0,01 m de sulfat de magneziu, pînă la apariţia culorii roşii.

La titrarea cu $MgSO_4$ are loc, după puţin timp, reacţia de deplasare



$$CoY^{2-}(NiY^{2-}) + Mg^{2+} = MgY^{2-} + Co^{2+}(Ni^{2+})$$

cînd se schimbă culoarea şi se blochează indicatorul.

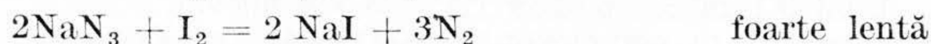
1 ml 0,01 m complexon III = 0,5894 mg Co sau 0,5869 mg Ni.

I.25. Titrarea complexometrică indirectă

Titrarea indirectă cu complexon se referă la determinarea ionilor prin titrarea componentului cationic dintr-un produs precipitat. De exemplu, la determinarea PO_4^{3-} se determină Mg^{2+} din $MgNH_4PO_4$. Tot așa, la determinarea Na^+ se titrează Zn^{2+} din precipitatul $NaZn(UO_2)_3(CH_3 \cdot COO)_9 \cdot 6H_2O$. De asemenea se pot determina anionii, cum ar fi determinarea ionului SO_4^{2-} prin titrarea excesului ionilor de Ba^{2+} din $BaCl_2$ folosită ca reactiv precipitant. Din excesul de cation determinabil complexometric se poate stabili cantitatea anionului corespunzător.

III.26. Titrări catalimetrice

La reacțiile catalizate se urmărește creșterea vitezei de reacție. În general, se adaugă o substanță care joacă rol de catalizator și care reacționează mai întîi cu unul din partenerii reacției și complexul rezultat reacționează imediat cu cel de-al doilea partener. De exemplu, reacția dintre NaN_3 și iod (sub formă de KI_3) se petrece extrem de încet, dar dacă se adaugă o mică cantitate de CS_2, reacția se petrece instantaneu.



$$2NaN_3 + I_2 = 2\,NaI + 3N_2 \qquad \text{foarte lentă}$$



$$2CS_2 + 2NaN_3 \rightleftarrows 2CS(SNa)N_3 \qquad \text{rapidă}$$

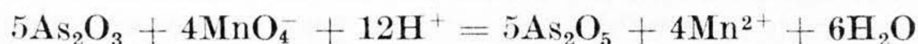


$$2CS(SNa)N_3 + I_2 = 2CS_2 + 2NaI + 3N_2 \qquad \text{instantanee}$$

regenerînd CS_2 cu degajare de azot.

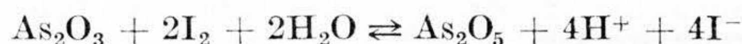
Și alte substanțe cu sulf bivalent (sulfură, tiosulfat, tiocianat, combinații organice cu sulf) pot cataliza reacția dintre azidă și iod. Această reacție catalitică este folosită pentru recunoașterea și dozarea simplă a sulfului în combinațiile respective (F.Feigl).

Tot așa, oxidarea As_2O_3 cu $KMnO_4$ se desfășoară foarte încet în soluție acidă :



$$5As_2O_3 + 4MnO_4^- + 12H^+ = 5As_2O_5 + 4Mn^{2+} + 6H_2O$$

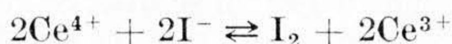
Numai după ce se formează mai întîi Mn(III) reacția devine mai rapidă, și totuși reacția nu corespunde exact cu schema dată, dar în prezență de cantități infime de KI, reacția decurge rapid și stoechiometric. Aceasta se datorește faptului că Mn(III) rezultat în prima fază reacționează instantaneu cu KI, rezultînd Mn(II) și I_2, care reacționează imediat cu acidul arsenios, refăcînd ionii de iod :



$$As_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O \rightleftarrows As_2O_5 + 4H^+ + 4I^-$$

Reacția intermediară face cu putință stabilirea foarte exactă a titrului MnO_4^- cu As_2O_3 (v.p.205). În mod asemănător reacționează $Ce(SO_4)_2$ cu As_2O_3 (v.p. 228) și alte substanțe oxidabile, în prezență de mici cantități de iodură.

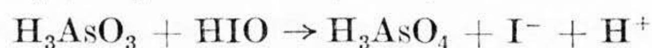
Astfel :



$$2Ce^{4+} + 2I^- \rightleftarrows I_2 + 2Ce^{3+}$$

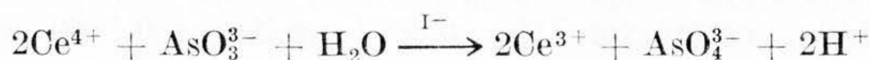


$$I_2 + H_2O \rightleftarrows HIO + I^- + H^+$$



$$H_3AsO_3 + HIO \rightarrow H_3AsO_4 + I^- + H^+$$

deci se poate scrie :



$$2Ce^{4+} + AsO_3^{3-} + H_2O \xrightarrow{I^-} 2Ce^{3+} + AsO_4^{3-} + 2H^+$$

Se folosesc foarte numeroase titrări catalimetrice, la care reacția catalitică (cinetică) servește pentru mărirea vitezei de reacție și indicarea punctului de echivalență. De exemplu:

Dozarea catalitică a argintului. La soluția de titrat ce conține ioni de Ag^+ se adaugă 5 ml soluție de Ce(IV) (25 g $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ în 100 ml H_2SO_4 2 n) și 10 ml soluție de As^{3+} (10 g As_2O_3 în 150 ml NaOH n, apoi neutralizat cu H_2SO_4 2 n) și se completează cu apă pînă la 50—80 ml volum total. Se titrează cu o soluție de KI 0,1 n, sub agitare puternică, pînă aproape de schimbarea culorii, de la galben-auriu (culoarea sulfatului de Ce(IV)) la o tulbureală galben-lăptoasă de AgI. Punctul final se obține exact cu o picătură de KI în plus.

Modul de determinare a argintului servește și pentru *dozarea catalimetrică indirectă a Cl^-, Br^-, SCN^-*, procedîndu-se astfel: la soluția de titrat se adaugă un exces de $AgNO_3$ 0,1 n și retitrînd excesul cu KI 0,1 n așa cum s-a arătat mai sus.

Acțiunea catalitică a unui ion poate fi împiedicată fie prin transferarea lui într-o combinație greu solubilă, fie prin mascarea sa cu un complexant potrivit.

De exemplu, acțiunea catalitică a sărurilor de Ti (IV) la oxidarea tiosulfaților cu H_2O_2 poate fi practic împiedicată prin complexarea titanului cu EDTA (citrat, oxalat, fluorură etc.). Folosind acest procedeu se pot titra indirect și alte metale (Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, VO^{2+} etc.), care dau complecși cu EDTA mai stabili decît cel al cobaltului, procedîndu-se astfel:

Soluția de analizat se tratează cu un exces de EDTA 0,02 m, aprox. 0,4 g $NaHCO_3$, 1 ml 1% perborat de sodiu ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$) și 1 ml 0,5% tiron sau alt indicator (alizarină, pirocatechină), completînd cu apă pînă la 50 ml volum total. Apoi se titrează cu *soluție de cobalt* cu titrul cunoscut, sub puternică agitare, pînă la virajul indicatorului. Tiron virează de la incolor la galben auriu, alizarina de la roșu-violet la galben-brun, pirocatechina de la incolor la verde-galben. Se pot doza astfel 6—40 mg din elementele menționate.

III.27. Titrări în medii neapoase

Deși apa este dizolvantul cel mai mult întrebuințat în analiza chimică, totuși utilizarea altor dizolvanți permite să se realizeze dozări volumetrice care ar fi imposibile în apă. Astfel ar fi dozările prin neutralizarea acizilor sau bazelor foarte slabe sau dozarea prin reacții de deplasare a sărurilor cu hidroliză prea slabă.

Natura solventului influențează foarte mult constantele de echilibru ale reacțiilor puse în joc, fie ele acido-bazice, de oxido-reducere, de precipitare sau cu formare de complecși.

De asemenea, prin amestecarea apei cu alte lichide miscibile (alcool, acetonă, dioxan etc.) se pot varia proprietățile solventului în mod continuu. În aceste amestecuri de solvenți, electroliții funcționează principial ca și în apă curată, dar gradul lor de disociere se va micșora mai mult sau mai puțin, după valoarea constantei de disociere a amestecului de solvenți și după concentrația electrolitului. Amestecul de solvenți se utilizează în general pentru micșorarea gradului de disociere al unui electrolit slab, a unui complex sau pentru micșorarea solubilității unui precipitat.

În general, prin dizolvarea bazelor foarte slabe în acid acetic glacial (anhidru) sau a acizilor foarte slabi în amoniac lichid, gradul lor de disociere se mărește foarte mult și pot fi dozați prin neutralizare în mod obișnuit, în prezența unui indicator. De regulă, majoritatea titrărilor în mediu neapos se efectuează potențiometric alegîndu-se electrozi corespunzători : de sticlă, de platină, de stibiu etc.

De exemplu, α-naftilamina este o bază slabă în apă și o bază foarte tare în acid formic anhidru. Tot așa, ftalatul acid de potasiu, bază slabă în apă, se comportă ca un acid în amoniac lichid și ca bază tare în acid acetic anhidru.

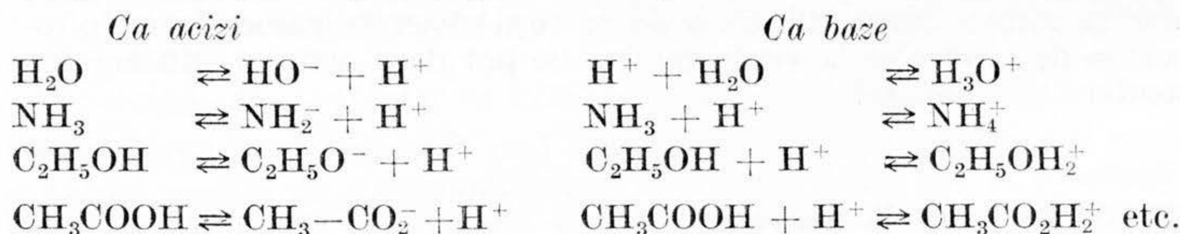
Fiecare solvent este caracterizat prin constanta sa de autoprotoliză (K_S), care determină aciditatea solventului (pK_S). În general, solvenții au un efect de nivelare, determinat de cuplul ionilor considerați. De exemplu, în soluție apoasă nu poate exista nici un acid mai tare decît H^+ (hidroniu H_3O^+) și nici o bază mai tare decît ionul OH^-.

Cu cît domeniul pK_S este mai mare, acțiunea de diferențiere acido-bazică a solventului, față de substanțele solvite, este mai mare și cu atît mai mare este numărul de grupe de electrolit asupra cărora exercită o acțiune de diferențiere.

Acțiunea de diferențiere a solvenților neapoși asupra echilibrului acido-bazic se manifestă și prin capacitatea de solvatare, capacitatea de a forma legături de hidrogen și stabilitatea lor, capacitatea moleculelor și ionilor solventului și a substanței solvite de a se asocia și a forma complecși ș.a.

După propietățile lor, diferiții solvenți se pot împărți în mai multe grupe.

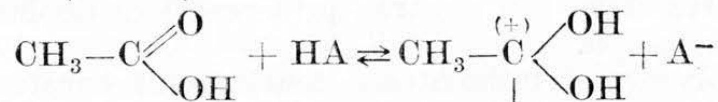
Solvenții protolitici pot să fixeze sau să cedeze protoni, comportîndu-se ca baze, respectiv ca acizi. Astfel sînt : apa, alcoolii, acidul acetic anhidru, amoniacul lichid, acidul sulfuric și acidul azotic concentrați etc. Acești solvenți amfiprotici pot să reacționeze astfel :



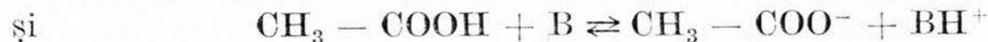
Ca acizi		*Ca baze*	
H_2O	$\rightleftarrows HO^- + H^+$	$H^+ + H_2O$	$\rightleftarrows H_3O^+$
NH_3	$\rightleftarrows NH_2^- + H^+$	$NH_3 + H^+$	$\rightleftarrows NH_4^+$
C_2H_5OH	$\rightleftarrows C_2H_5O^- + H^+$	$C_2H_5OH + H^+$	$\rightleftarrows C_2H_5OH_2^+$
CH_3COOH	$\rightleftarrows CH_3{-}CO_2^- + H^+$	$CH_3COOH + H^+$	$\rightleftarrows CH_3CO_2H_2^+$ etc.

În solvenții mai acizi decît apa, acizii tari sînt mai slab disociați, iar bazele slabe apar mai puternic ionizate.

De exemplu, acidul acetic anhidru ca solvent, față de un acid se comportă ca o bază, iar față de o bază ca un acid :

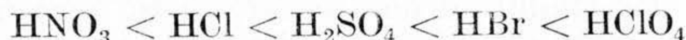


$$CH_3{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + HA \rightleftarrows CH_3{-}\overset{(+)}{C}\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow OH\end{matrix} + A^-$$



și $$CH_3 - COOH + B \rightleftarrows CH_3 - COO^- + BH^+$$

Acizii tari se diferențiază în acid acetic anhidru. În concentrații egale, de exemplu, conductibilitățile acizilor tari în acid acetic se diferențiază în seria :



$$HNO_3 < HCl < H_2SO_4 < HBr < HClO_4$$

serie care se păstrează și în alți solvenți amfiprotici.

În solvenții mai bazici decît apa, cum sînt alcoolii, amoniacul lichid ș.a., acizii slabi devin și se comportă ca acizi tari, iar bazele slabe se diso-

ciază și mai puțin decît în apă. De exemplu, acizii slabi în apă (acidul acetic, acidul benzoic etc.) se disociază complet în amoniac lichid. În amoniac lichid ionul NH_4^+ se comportă ca cel mai tare acid în acest mediu. Întinderea domeniului de aciditate utilizabil variază cu produsul ionic al diferiților solvenți, în general, egal sau puțin superior produsului ionic al apei.

Solvenții aprotici ionizanți. Unii solvenți, cum sînt nitrobenzenul sau acetona, sînt capabili să solvateze numeroși ioni dar nu și ionul H^+. De asemenea ei nu cedează protoni, deci nu sînt nici baze nici acizi. În acești solvenți scara de aciditate nu este limitată și toate reacțiile acido-bazice sînt posibile. Numărul aplicațiilor este însă limitat, deoarece mulți compuși sînt foarte puțin solubili în acești solvenți.

Solvenți aprotici indiferenți. Alți solvenți nu solvatează nici protonii și nici alți ioni, astfel sînt : tetraclorura de carbon, cloroformul, dioxanul, benzenul și alte lichide cu constanta mică. Uneori se utilizează și *solvenți amestecați* : benzen — metanol, celosolv (solvent tip monoalchileter de etilenglicol), solvent GH (acid *p*-toluensulfonic — cloroform) etc.

În general, solvenții neapoși, ca medii pentru solvirea diferitelor substanțe, ne oferă posibilitatea de a efectua titrări diferențiate ale amestecurilor de electroliți, care în apă posedă *pK*-uri apropiate.

Acizii slabi se pot titra în solvenți bazici (protofilici), în solvenți amfoteri (amfiprotici), în solvenți indiferenți (aprotici ionizanți) sau în amestecuri de acești solvenți.

Bazele slabe pot fi titrate în solvenți acizi, amfiprotici, indiferenți sau în amestecuri din acești solvenți.

Solvenții aprotici acționează prin modificarea constantei dielectrice concomitent cu micșorarea produsului ionic al mediului sau prin reducerea acidității sau a bazicității solvenților protolitici. Astfel se influențează starea de echilibru acido-bazic, obținîndu-se condițiile optime pentru titrarea diferențiată a amestecului de electroliți.

Soluții titrante. Alegerea soluțiilor titrante ca soluții reactiv este determinată de influența solventului asupra proprietăților produșilor de reacție. Avem astfel :

Soluții titrante acide. Cel mai des întrebuințat este acidul percloric, care se prepară prin amestecarea unui volum de acid percloric 60% din comerț, cu de 5 ori volumul său de anhidridă acetică. Se diluează apoi cu acid acetic anhidru. Se folosește uneori și $HClO_4$ dizolvat în apă sau în dioxan. Diferite titrări cu acid percloric sînt favorizate de faptul că unii perclorați sînt puțin solubili în acid acetic pur.

Se utilizează și soluții titrante de $HClO_4$ sau HCl în solvent GH sau acid *p*-toluensulfonic în cloroform.

Soluții titrante bazice. Metilat de sodiu solvit într-un amestec de 4 volume benzen și un volum metanol.

— Aminoetoxid de sodiu dizolvat într-un amestec de 4 volume etilendiamină anhidră și un volum de etanolamină.

— 0,05 n butilat de sodiu în n-butanol.

— KOH 0,05 n în celosolv ; KOH în butanol ; etilat de sodiu în cloroform.

Indicatorii de culoare acido-bazici folosiți în mediu apos se folosesc și la titrări în mediu neapos. Virajul și nuanța de culoare cea mai apropiată de punctul de echivalență trebuie să fie stabilite prin metoda potențiometrică, în aceleași condiții de lucru. În tabela 23 se indică unele condiții practice pentru titrări în solvenți neapoși.

Tabela 23

Titrări în medii neapoase

Solventul	Soluția titrantă	Indicatorul	Soluția de indicator	Utilizări
Acid acetic anhidru	$HClO_4$ în acid acetic anhidru	Cristal-violet	0,5 % în acid acetic anhidru	baze slabe organice: amide, piridina, toluidina, uree, guanidină
Anhidridă acetică	idem	Violet de metil	10 mg în 2 ml de clorbenzen și 20 ml acid acetic anhidru	acizi piridin-carbonici, poliamine, carbinoli, săruri acide slabe, acetați etc.
Acid propionic	idem	Tropeolin OO	soluție saturată în acid acetic anhidru	idem
Alcooli: metanol, etanol, n-butanol, amilalcool etc. plus LiCl care mărește conductibilitatea	KOH în alcool butilic	diferiți indicatori acido-bazici (fenolftaleina etc.)	soluție alcoolică	acizi slabi, aciditatea uleiurilor minerale
Acetona	$HClO_4$ în solvent GH	Metiloranj	soluție saturată în acetonă	săruri alcaline ale acizilor organici slabi
Dioxan	$HClO_4$ în dioxan	Roșu de metil	soluție 1 % în metanol	alcaloizi, antihistamină etc.
Cloroform și puțin alcool absolut pentru a mări solubilitatea unor substanțe	Etilat de sodiu sau soluție de acid *p*-toluensulfonic	Violet de metil	soluție 1 % în metanol	acizi slabi, alcaloizi, amine...
Tetraclorură de carbon; clorbenzen sau nitrobenzen	idem	ibidem	idem	idem
Dimetilformamidă	Metilat de sodiu în benzen-metanol (4 : 1)	Albastru de timol	1 % în dimetilformamidă	acid acetilsalicilic, barbiturați, sulfonamide etc.
Etilendiamină	idem	diferiți		acizi slabi, fenoli, săruri de amoniu ale aminelor
n-Butilamină	idem	Roșu de fenol	0,1–0,3 % în etanol sau metanol	amine alifatice: $R-NH_2$ în prezență de R_2NH și R_3N
Piridină	Metilat de sodiu în piridină	Timolftaleină	1 % în piridină	idem
Solvent GH	$HClO_4$ sau HCl în solvent GH	Roșu de metil, metiloranj, verde de bromcrezol	0,1 % în etanol sau metanol	baze slabe: anilină, chinolină, piridină naftilamină etc. Acetați, formiați, salicilați, propionați, butirați, borat, aluminat, nitrit, hiposulfit
Benzen-metanol (4 : 1)	Metilat de sodiu în benzen-metanol (4 : 1)	Albastru de timol	0,1 % în metanol	acizi slabi, cloruri acide, anhidride acide, sărurile acizilor slabi
Cellosolv	KOH 0,05 n cellosolv	diferiți	0,1 % în metanol	idem

IV. Metode fizico-chimice

IV.1. Generalități

În analiza cantitativă, care utilizează o serie de proprietăți fizice și chimice ale substanțelor în diferitele stări de agregare, pe lîngă metodele chimice (gravimetrice, volumetrice etc.) se folosesc și *metode fizico-chimice de analiză*, printre care predomină metodele optice și electrice (v.p.17–18). Dintre acestea din urmă, unele se pot încadra în metodele gravimetrice sau volumetrice

Între metodele care folosesc curentul electric, în mod obișnuit *electroanaliza* (electrogravimetria), potențiometria, pH-metria și conductometria, sînt metode aplicate mai de mult timp. Astăzi se folosește și *metoda polarografică*, măsurîndu-se tensiunea de descompunere a substanțelor etc.

Dintre metodele optice cele mai întrebuințate sînt *metodele de absorbție a luminii* (colorimetria, spectrofotometria, turbidimetria, nefelometria (v.p. 299).

Ca metode optice de analiză sînt și metodele de emisie a luminii : spectrometria, fotometria de flacără, fotoluminescența ș.a. Aproape exclusiv numai pentru determinarea cationilor, se folosește *analiza spectrală cantitativă* (spectrometria). Din intensitatea liniilor în spectrul de flacără, de arc electric sau de scînteie, folosind și metode fotometrice de măsurare a intensității acestor linii, se pot face determinări cantitative. Aceste metode spectral-analitice se aplică în siderurgie și metalurgie, mai des pentru determinarea cantităților mici de metale conținute în oțeluri sau în alte aliaje sau ca ioni în soluții.

Pentru separarea ionilor, dar mai ales a substanțelor organice, se întrebuințează *metoda cromatografică* pe coloană, instituită de M.S. Țvet, 1906 (v. p. 388); pentru microanaliză, *cromatografia pe hîrtie* (v.p. 388) sau *pe strat subțire* (v. p. 389). De asemenea se folosește din ce în ce mai mult metoda de separare pe *schimbători de ioni* (v. p. 389), electrocromatografia (electroforeza), radiocromatografia, *analiza termică*, volumetria termometrică ș.a.

Metodele fizico-chimice se caracterizează prin aceea că pentru aplicarea lor se folosesc diferite aparate și instrumente de măsură și de înregistrare, de unde și numele de *metode instrumentale.*

Dintre metodele fizico-chimice care se apropie, le completează sau le pot înlocui pe cele gravimetrice, sînt analiza termogravimetrică și electrogravimetrică. Cele care se apropie de metodele volumetrice sînt metodele potențiometrică, conductometrică, culometrică, amperometrică etc.

Ne vom opri aici numai asupra unora din ele, mai des folosite în mersul analizei unui material dat. Altele vor fi tratate în „partea specială”, la metodele de separare sau se va indica literatura corespunzătoare, accesibilă.

IV.2. Analiza termică

Prin cercetarea comportării precipitatelor la încălzire (tratament termic) s-au urmărit îmbunătățirea și exactitatea analizei gravimetrice. Era necesar să se determine domeniul de temperatură în care un precipitat dat rămîne cu greutate constantă și compoziție stoechiometrică precisă. Pentru acest scop s-au construit *termobalanțe* speciale, care să înregistreze variația greutății în timpul încălzirii sau calcinării substanței.

Astăzi există termobalanțe complet automatizate, dezvoltîndu-se astfel o nouă ramură a chimiei analitice, *termogravimetria*, parte din *analiza termică*.

În termenul general de „analiză termică” sînt întrunite mai multe tehnici, din care trei metode: analiza termogravimetrică (TG), analiza termogravimetrică derivată (DTG) și analiza termodiferențială (DTA), s-au dovedit a fi cele mai reproductibile și mai general aplicabile, aducînd cele mai multe informații. Prescurtările TG, DTG și DTA sînt cele admise în nomenclatura standardizată a Comitetului Internațional de Analiză Termică (ICTA).

Metodele termice de analiză se ocupă cu studierea stării termice a substanțelor și a schimbărilor care se produc în funcție de temperatură.

IV.2.1. Analiza termogravimetrică (TG)

Această analiză urmărește variația greutății substanțelor solide la diferite temperaturi și intervale de timp, prin cîntărirea lor după fiecare etapă. În tehnica instrumentală folosită azi, proba este cîntărită continuu, în timp ce este încălzită într-un cuptor, în care ridicarea temperaturii se realizează cu viteză constantă. În aparatura modernă, variația greutății probei în funcție de temperatură, $m = f(T)$, este înregistrată automat. Se obțin astfel indicații asupra transformărilor însoțite de pierderi de greutate, mai rar cîștig de greutate (oxidare), pe care le-a suferit substanța cercetată, procente de pierdere și intervalul de temperatură, în timpul încălzirii.

În general curbele TG prezintă paliere orizontale în intervalele de temperatură în care nu au loc pierderi de greutate și pante de diferite unghiuri, în funcție de vitezele de încălzire și de descompunerile respective, în intervalele în care au loc astfel de fenomene.

Prin termogravimetrie s-au stabilit și metode analitice.

O contribuție importantă în practica termogravimetrică au adus-o Clément Duval și colab. care au studiat termogravimetric peste 1 000 precipitate diferite, corespunzătoare aproape tutuor elementelor care se pot doza gravimetric. Aceste lucrări sînt incluse în cartea *Inorganic thermogravimetric analysis* (1943).

Din studiul termogravimetric rezultă că temperaturile de uscare sau calcinare ale precipitatelor obținute pentru diferite elemente depind de natura substanței ce urmează a fi uscată sau calcinată și, în unele cazuri, chiar de reactivul folosit pentru precipitare, forma de precipitare fiind aceeași. De exemplu, pentru dozarea aluminiului se precipită hidroxidul de aluminiu, se calcinează pînă la obținerea trioxidului de aluminiu și se cîntărește. Hidroxidul de aluminiu se precipită cu diferiți reactivi (amoniac, uree, piridină, cianat de potasiu etc.), dar la calcinarea lui, cu ajutorul termobalanței, s-a constatat că se ajunge la greutate constantă a Al_2O_3, la diferite temperaturi, deși forma de precipitare a fost aceeași : $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$. Aceasta se poate observa ușor din tabela 24, care conține date reproduse din cartea lui C. Duval.

Tabela 24

Temperaturile minime de calcinare a Al_2O_3 după natura precipitantului

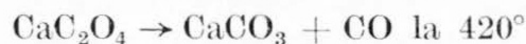
Reactivul folosit	Forma de precipitare	Forma de cîntărire	Temperatura minimă de la care greutatea Al_2O_3 devine constantă, °C
1	2	3	4
Soluție de amoniac	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O_3	1031
Amoniac gazos	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O_3	475
Uree (NH_3 în stare născîndă)	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O_3	672
Uree/acid succinic	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O	611
Piridină	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O_3	478
Formiat de amoniu	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O_3	739
Succinat de amoniu	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O_3	509
Benzoat de amoniu	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O_3	607
Cianat de potasiu	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O_3	510
Tiosulfat de sodiu	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O_3	675
Azotit de amoniu	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O_3	480
Iodură/iodat	$Al(OH)_3 \cdot xH_2O$	Al_2O_3	880

Din această tabelă se vede că, pentru precipitarea $Al(OH)_3$, este mai avantajos să se întrebuințeze ca reactiv precipitant amoniac gazos, uree, piridină, cianat de potasiu, decît soluție apoasă de amoniac.

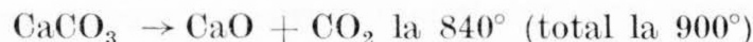
Tot cu ajutorul termobalanței s-a constatat că nu este necesar ca unele precipitate să fie calcinate, ci numai uscate la o temperatură mult mai joasă decît cea de calcinare. De exemplu, pentru precipitarea ionilor mercuroși sau a ionilor CrO_4^{2-}, sub formă de Hg_2CrO_4, s-a constatat cu termobalanța că acest compus este stabil între 52 și 256° ; numai după aceea se descompune în Hg_2O sublimabil și Cr_2O_3, care ajunge la greutate constantă la peste 671° (v. fig. 69). De aici rezultă că este mai avantajos să se usuce Hg_2CrO_4 la o temperatură de 110°, decît să se calcineze. Totodată se obțin rezultate și mai precise.

Uneori, cu ajutorul termobalanței se pot doza simultan două elemente care precipită cu același reactiv. De exemplu, se pot doza simultan Ca^{2+} și Mg^{2+} prin precipitarea lor sub formă de oxalați.

Oxalatul de calciu prin calcinare se descompune în două etape:



$CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO$ la 420°



$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ la 840° (total la 900°)

iar oxalatul de magneziu numai într-o singură etapă:



$MgC_2O_4 \rightarrow MgO + CO + CO_2$ la 480° (total la 500°)

Zonele de stabilitate sînt date în tabela 25 (fig. 69).

Tabela 25

Zonele de stabilitate la descompunerea termică a oxalaților de Ca și Mg

Compusul	Zona de stabilitate, °C	Compusul	Zona de stabilitate, °C
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	pînă la 100	$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$	pînă la 176
CaC_2O_4	226–398	MgC_2O_4	233–397
$CaCO_3$	420–660	MgO	480 și mai mult
CaO	840 și mai mult		

De aici se vede că la 500°C, carbonatul de calciu și oxidul de magneziu sînt stabili, în timp ce la 900°C, ambele metale există numai sub formă de oxizi. Comparînd greutățile precipitatului mixt la 500 și 900°C, se pot deduce prin calcul cantitățile de Ca și Mg conținute în proba analizată.

Tot așa, pe baza formei curbelor termice (TG) și temperaturile diferite de descompunere se pot diferenția termogramele rocilor calcaroase, cum sînt: aragonita ($CaCO_3$ se descompune la 825°), calcita ($CaCO_3$, la 894,4°), dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$, 730–760°), magnezita ($MgCO_3$, la 350°), precum și alte minereuri și roci (v.D.N. Todor, ,,Analiza termică a mineralelor'').

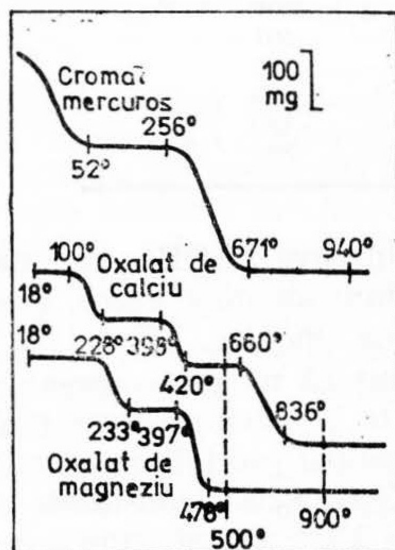


Fig. 69. — Termograme: curbele TG ale: Hg_2CrO_4, CaC_2O_4 și MgC_2O_4.

IV.2.2. Analiza termică diferențială (DTA)

Cu ajutorul acestei analize se studiază transformările de fază cu ajutorul înregistrărilor timp-temperatură, obținute în decursul încălzirii uniforme a unei substanțe solide.

În condiții obișnuite aproape toate substanțele solide supuse încălzirii suferă o serie de transformări, atît chimice cît și fizice. Cele mai importante transformări sînt cele discontinue ce au loc în intervale restrînse de temperatură, cum ar fi: descompunerile termice, cristalizarea, transformările polimorfe, topirea, fierberea, sublimarea etc. Nu se iau în considerare transformările continue și lente, cum ar fi dilatarea sau conduc-

tibilitatea termică. Toate aceste fenomene au loc cu absorbția sau degajarea unei cantități oarecare de căldură.

Aceste degajări sau absorbții de energie, care au loc în momentul unei transformări din cele menționate, pot fi puse în evidență termometric. Aparatura utilizată permite măsurarea concomitentă a temperaturii probei cercetate și a unui material de referință inert, care nu suferă transformări în domeniul de temperatură studiat, ambele substanțe fiind supuse unui regim identic de încălzire uniformă. În momentul apariției în probă a unui fenomen fizic sau chimic, care are loc cu absorbție sau degajare de căldură, temperatura probei va crește sau va scădea față de temperatura substanței inerte. Printr-un montaj diferențial cu un instrument de nul (fig. 70), aceste diferențe pot fi puse în evidență. Cît timp între probă și martor nu apar diferențe de temperatură, nu vor apărea devieri la instrumentul de nul. La înregistrare se va trasa o linie dreaptă, care se numește linie de bază sau de nul ($\Delta T = 0$). În cazul apariției unui fenomen endoterm se va produce devierea instrumentului de nul de la zero într-un anumit sens cu o valoare $-\Delta T$, iar dacă apare un fenomen exoterm devierea va avea loc în sens opus $+\Delta T$. Se vor înregistra maxime din care putem deduce informații privind temperatura și viteza transformării.

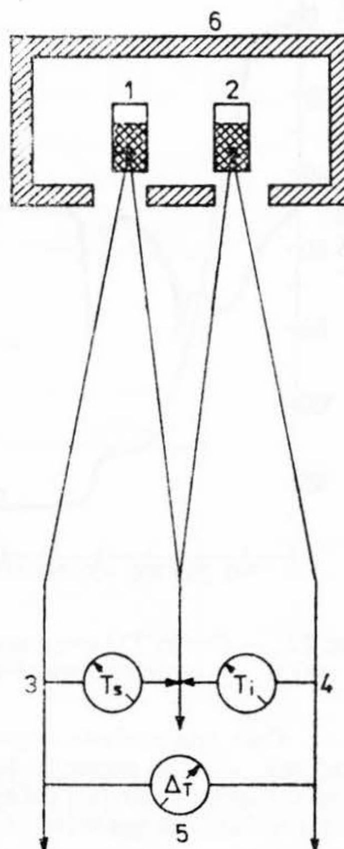


Fig. 70. — Schema de principiu a montajului pentru DTA.

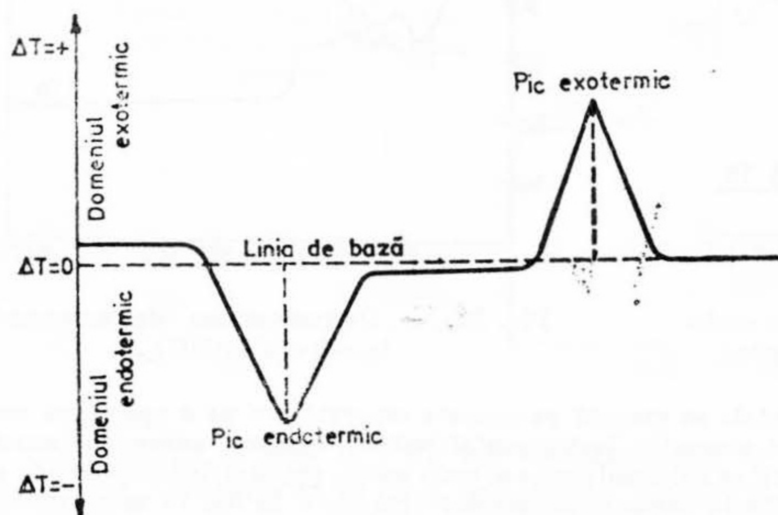


Fig. 71. — Schema idealizată a curbei DTA.

Schema idealizată a unei curbe DTA este redată în fig. 71. Prin convenție procesele endoterme se înregistrează ca o abatere negativă, iar cele exoterme ca o abatere pozitivă de la linia de nul.

Forma curbei DTA este caracteristică, permițînd identificarea diferitelor substanțe, mai ales naturale, de compoziție și structură complexă.

DTA se folosește pentru caracterizarea precipitatelor, caracterizarea ș identificarea minereurilor (ex. minereuri argiloase, caolinoase), a materialelor ceramice, a cărbunilor de diferite proveniențe etc.

IV.2.3. Analiza termogravimetrică derivată (DTG)

Curba înregistrată reprezintă de fapt prelucrarea matematică a relației $m=f(T)$, care caracterizează analiza termogravimetrică. În realitate, ea constă în trasarea curbei diferențiale a variației de greutate, fiind expresia grafică a derivatei de temperatură a funcției de schimbare a greutății (fig. 72):

$$m' = \frac{dm}{dT} = f(T).$$

Curba DTG este diferită de curba TG obișnuită, asemănîndu-se foarte mult cu o curbă DTA. Da fapt, dacă se suprapun curbele DTA și DTG ale aceleiași substanțe executate în aceleași condiții termice, se poate constata că efectele termice se suprapun. Evident este vorba numai de efectele termice determinate de fenomene în care apar și pierderi de greutate. Comparația acestor curbe permite să se facă deosebirea între fenomenele care au loc cu pierderi de greutate față de cele în care nu au loc astfel de pierderi.

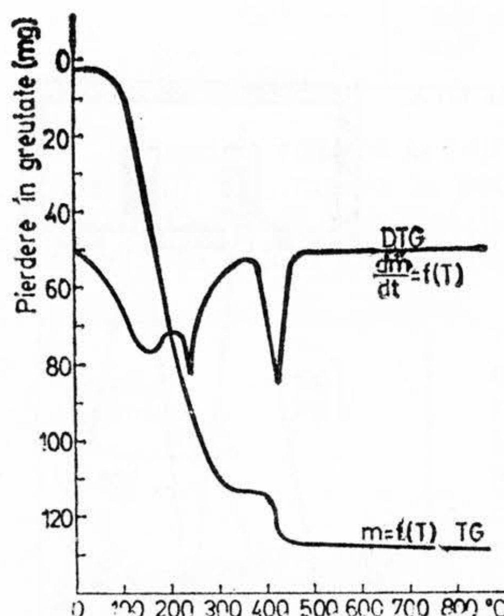


Fig. 72. — Curba TG comparată cu curba DTG a termolizei unui precipitat.

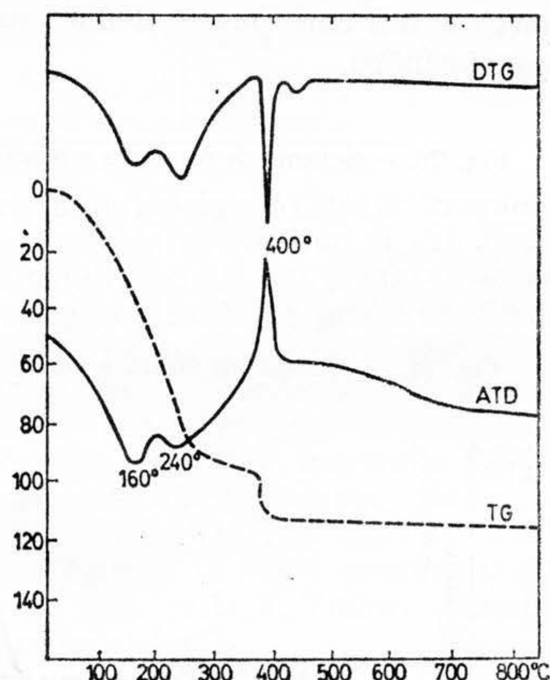


Fig. 73. — Derivatograma descompunerii termice a $Cr(OH)_3$.

Cele trei metode experimentale se execută pe aparate separate sau pe o aparatură mai modernă, care le reunește într-un ansamblu instrumental unitar. În acest ansamblu, numit ,,derivatograf'', cele trei determinări se fac simultan pe aceeași probă, rezultatele înregistrîndu-se unitar pe același grafic. Există diferite variante ale acestor aparaturi. În fig. 73 se reprezintă derivatograma descompunerii termice a $Cr(OH)_3$.

IV.2.4. Condiții de lucru experimental

În executarea analizelor termice trebuie să se țină seamă de o serie de factori experimentali pentru a avea rezultate reproductibile. În afară de factorii care țin de construcția aparaturii, determinările depind și de viteza

de încălzire a cuptorului, de natura probei, mărimea particulelor, gradul de tasare, atmosfera din cuptor, efectul acoperirii sau descoperirii probei etc.

Viteza de încălzire poate varia, la aparatele moderne, de la 0,5 la 100°/min. Cu cît viteza de încălzire este mai mare, cu atît efectele termice se vor deplasa spre temperaturi mai ridicate. Viteza de încălzire influenţează şi forma efectelor termice DTA şi DTG, înălţimea şi lăţimea picurilor. La o viteză mică de încălzire efectele vor avea un aspect mult lărgit, adică intervalul de temperatură în care are loc reacţia este mai mare, dar intensitatea efectului, respectiv înălţimea picului pe curbă va fi mai mică. La viteze mari de încălzire rezultatele sînt contrare, intervalele de reacţie sînt mai mici, iar picurile mai ascuţite şi înălţimea efectelor, deci intensitatea, adesea sînt mai mari. Dacă substanţa analizată prezintă două efecte termice succesive foarte apropiate, se poate întîmpla ca la viteze mari de încălzire aceste efecte să se suprapună. Un exemplu ilustrativ este descompunerea termică a amestecului coprecipitat de Ni-dimetilglioximă şi oxid de titan hidratat pentru formarea oxidului dublu $NiO \cdot TiO_2$ (fig. 74). Efectele exotermice de la 280° şi 410°, care apar la o încălzire cu 5°/min, dispar dacă încălzirea se face cu o viteză de 10°/min.

A fost propusă, ca fiind o viteză medie acceptabilă pentru majoritatea cazurilor, viteza de 10°/min, dar, de la caz la caz, trebuie aleasă o viteză de încălzire potrivită scopului urmărit.

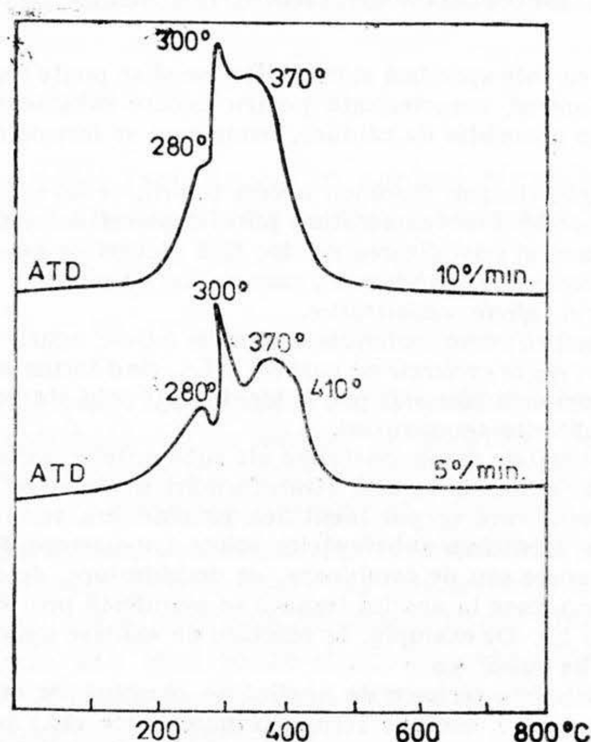


Fig.74. — Curba DTA la formarea $NiO.TiO_2$, cînd încălzirea se face cu viteze diferite.

Natura probei are un rol determinant în alegerea celorlalte condiţii de lucru. Trebuie să se ţină seamă de cantitatea probabilă de pierdere în greutate, de modul în care are loc descompunerea, lent sau exploziv, de faptul dacă apare sau nu în decursul încălzirii fază lichidă (topire), de eventuala interacţiune cu recipientul în care se face determinarea etc. În funcţie de aceşti factori se ia în lucru o cantitate mai mare sau mai mică de substanţă, se alege viteza de încălzire după scopul urmărit, materialul din care este făcut recipientul ş.a.

Mărimea (finețea) particulelor influențează asupra temperaturii la care au loc efectele termice. Cu cît particulele sînt mai mici cu atît temperaturile la care apar efectele termice sînt mai scăzute. Pentru a putea face determinări comparative, este necesar să avem asigurate probe cu același grad de mărunțire.

Gradul de tasare a materialului analizat în recipientul pentru probă are o influență foarte mare mai ales asupra liniei de nul în cazul curbei DTA. Se recomandă o tasare cît mai accentuată.

Natura atmosferei din cuptor are o influență foarte mare în anumite cazuri. În instalațiile moderne, deasupra probei din cuptor, se poate face vid sau se introduce aer sau alte gaze (N, He, O, H, CO_2 etc.). Determinările se pot face într-un spațiu ermetic fără schimb cu exteriorul, în curent de gaz sau se menține același vid. De asemenea, trebuie luată în considerare și atmosfera pe care o creează gazele rezultate din descompunerea substanței analizate. Atmosfera în care are loc descompunerea are influență atît asupra poziției efectelor termice și chiar poate determina dispariția sau apariția unor noi efecte. În cazul unor reacții în care se degajă o cantitate mare de gaze sau în care oxigenul din aer joacă un rol, acoperirea sau descoperirea probei are de asemenea importanță.

IV.2.5. Detectarea diferitelor fenomene fizice și chimice

Detectarea este specifică stării cristaline și se poate realiza cu ajutorul analizei termice.

Topirea, caracterizată pentru fiecare substanță printr-o anumită temperatură, se produce prin absorbție de căldură, fenomenul se înregistrează pe curba DTA print-un *efect endotermic*.

Cristalizarea, fenomen invers topirii, se înregistrează pe curba DTA printr-un *efect exotermic*, cu vîrful de temperatură puțin deplasat datorită subrăcirii topiturii și inerției cuptorului etc. Topirea și cristalizarea au loc fără piederi de masă, deci nu se înregistrează pe curba TG.

Fierberea și sublimarea, care au loc cu pierdere de masă (TG), se evidențiază pe curba DTA prin *efecte endotermice*.

Devitrificarea materialelor vitroase (sticle, zguri, vulcanice, zguri siderurgice etc.) se manifestă prin *efecte exoterme* pe curbele DTA, cînd forma mai puțin stabilă trece în alta mai stabilă.

Compușii *izomorfi* pot fi identificați prin studiu termic, deoarece ei prezintă efecte termice la diferite temperaturi.

Diferitele forme cristaline ale substanțelor *polimorfe* au temperaturi bine definite de trecere dintr-o formă în alta (transformări monotrope ireversibile și transformări enantiotrope reversibile), care se pot identifica prin analiza termică.

La încălzirea substanțelor solide iau naștere diferite alte fenomene chimice (reacții de descompunere sau de combinare, de deshidratare, de disociere, schimbări în fază solidă, reacții redox etc.), care la analiza termică se manifestă prin efecte endo- și exotermice, cu pierdere de masă sau nu. De exemplu, la reacțiile de oxidare apar pe curbele termice efecte exotermice cu creștere de masă ș.a.

Metodele termice de analiză se combină de obicei cu alte metode de analiză (metode termomagnetice, metode termogazvolumetrice etc.) pentru completarea datelor de informare analitică.

Pentru același scop, diferitele etape de descompunere sau reziduul obținut la sfîrșit, se analizează chimic sau prin diferite alte metode de analiză fizică (röntgenocristalografic sau prin spectre IR, RES, RMN etc.).

Pentru anumite investigații se apelează și la unele *metode titrimetrice termice* (titrare entalpimetrică, titrare crioscopică, titrare termometrică etc.).

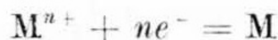
V. Metode electrochimice

V.1. Electrogravimetrie

Electrogravimetria este un procedeu de analiză gravimetrică în care curentul electric joacă rol de agent de precipitare. Prin această metodă electrochimică, curentul electric care trece prin soluție, în anumite condiții de intensitate, tensiune și timp, depinzînd și de natura electrolitului, eliberează cantitativ ionii dintr-o soluție, care se depun sub formă de metal pe catod sau sub formă de oxid pe anod.

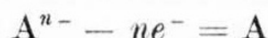
Cîntărind electrodul înainte și după electroliză, prin diferență se obține masa metalului sau a oxidului și se raportează la cantitate de substanță introdusă în analiză.

În timpul electrolizei are loc descărcarea cationilor pe catod, după schema :



$$M^{n+} + ne^- = M$$

Pe baza legii electroneutralității trebuie ca în același timp, pentru fiecare electron primit la catod să fie cedat un electron de la anod, după schema



$$A^{n-} - ne^- = A$$

Reducerea la catod este însoțită totdeauna de o oxidare la anod. De la începutul electrolizei se constată că la catod se depune un strat subțire de metal, iar anodul se acoperă cu un strat subțire de oxid sau de un element nemetalic. Prin aceasta se produce un curent opus electrolizei, rezultînd un fenomen de *polarizare electrochimică*. Între electrozi apare o diferență de potențial numită *tensiune electromotoare de polarizare*. Această tensiune de polarizare este învinsă și electroliza începe numai dacă, din exterior, se aplică o tensiune egală sau mai mare decît ea. De asemenea, polarizarea electrochimică poate fi împiedicată prin introducerea în soluție a unor anumite substanțe numite *depolarizatori*.

Pe baza legilor electrolizei (M. Faraday) se poate calcula cantitatea de substanță depusă pe electrod, cu ajutorul relației :

$$G = \frac{I \cdot t \cdot m}{F \cdot Z},$$

în care G = cantitatea de substanță depusă pe electrod, I = intensitatea curentului, în amperi, t = timpul în secunde, $m = A/Z$ este echivalentul chimic al metalului depus, A = masa atomică și Z = valența ionului res-

pectiv, F = constanta lui Faraday = 96487 coulombi, fiind cantitatea de electricitate necesară pentru depunerea electrolitică a unui echivalent-gram pentru oricare element. Raportul m/F exprimat în mg/Coulomb, se numește *echivalent electrochimic*.

V.1.1. Diferiți factori care influențează determinările electrogravimetrice

În electrogravimetrie, pe lîngă concentrația soluției de electrolit, au un rol deosebit și hotărîtor atît densitatea de curent cît și tensiunea de descompunere.

a. *Soluția de electrolit* să nu conțină mai mult de 0,25 g metal la 100 ml soluție, altfel stratul depus pe catod este prea gros, neaderent și include impurități. Soluția de electrolit nu trebuie să dea reacții secundare sau alte procese de electrod, care să împiedice depunerea normală a metalului pe catod.

Se recomandă ca electrolitul să fie sub formă de sulfat și ionii metalici să fie la valență superioară. În aceste condiții depunerile pe catod sînt mai compacte și aderente, deoarece ionii cu valență mai mare prin acțiunea lor oxidantă, anihilează la catod acțiunea hidrogenului; de asemenea ionii SO_4^{2-} produc mai puține reacții secundare decît Cl^- sau NO_3^-.

b. *Densitatea de curent* este dată de raportul dintre intensitatea de curent I, în Amperi și suprafața electrodului S, în cm², de unde rezultă densitatea de curent D în amperi/cm²:

$$D = \frac{I}{S}.$$

Densitatea de curent necesară depunerii unui metal este funcție de compoziția soluției și de natura ionului, dacă e simplu sau complex. Deoarece viteza reacțiilor electrochimice este determinată de transportul substanței la suprafața electrozilor, rezultă că, cu cît densitatea de curent este mai mare, cu atît metalul se depune mai repede. Dar, densitatea de curent nu trebuie să depășească anumită limită, altfel stratul metalic depus pe catod devine spongios și neaderent. Ridicînd temperatura și agitînd puternic soluția, aducînd astfel cantități noi de ioni în contact cu electrodul, se poate mări densitatea de curent în oarecare măsură, iar electroliza devine mai rapidă.

c. Tensiunea minimă necesară pentru separarea unui metal se numește *tensiune de descompunere* și se reprezintă prin formula

$$E = IR + (E_a - E_c) + \sigma_a + \sigma_c,$$

în care IR reprezintă tensiunea necesară pentru învingerea rezistenței soluției electrolitice (I este intensitatea curentului în amperi; R este rezistența electrolitului în Ohmi); E_a și E_c, potențialul anodic respectiv catodic, exprimate în volți, iar σ_a și σ_c sînt supratensiunile, anodică respectiv catodică, exprimate tot în volți.

Supratensiunile σ_a și σ_c reprezintă tensiunile care măresc potențialele electrozilor respectivi, pentru o intensitate dată de curent.

Pentru evitarea diferitelor fenomene care pot avea loc la electrozi, este necesar un plus de tensiune numită *supratensiune*, care variază cu

temperatura, cu natura electrodului și cu densitatea de curent. Aducerea în mod continuu a ionilor în apropierea electrozilor se realizează prin agitarea soluției.

d. *Potențial de electrod.* Diferența de potențial ce apare la interfața metal-soluție, în stare de echilibru dinamic, se numește *potențial de electrod* E. Cînd se încarcă un electrod introdus într-o soluție ce conține ionii săi, la o activitate egală cu unitatea, avem ceea ce se numește *potențial normal de electrod* sau *potențial standard*, E_0 (v.p. 186). Potențialul de electrod este redat prin ecuația lui Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{ZF} \ln a,$$

iar la concentrații mici, cînd activitatea tinde către 1, se poate înlocui cu concentrația și se poate scrie :

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{Z} \lg C.$$

În tabela 26 sînt date potențialele normale ale diferiților ioni metalici și condițiile de lucru pentru depunerea electrolitică a unor metale.

V.1.2. Metode și aparatura de electroliză

Principalele metode utilizate pentru depunerea sau separarea electrolitică a metalelor sînt : electroliza la intensitate constantă ; electroliză cu controlul potențialului ; electroliză cu formare de ioni complecși și electroliză pe catod de mercur.

a. *Electroliza* cu depunerea metalului la *intensitate constantă* (fig. 75). Este cea mai simplă metodă pentru cazul cînd avem în soluție un singur ion metalic, dar se poate aplica și pentru separarea unui metal la un pH dat, fără să aibă loc și depunerea altor metale. În aceste condiții, elementele cu potențial de descărcare mai pozitiv decît al hidrogenului se depun cel mai ușor.

Metalele care au potențialele de depunere prea apropiate nu mai pot fi separate prin variația pH-ului soluției de electroliză. În aceste cazuri se aplică

b. *Electroliza la potențial catodic controlat.* Pentru aceasta, la instalația de electroliză se montează alăturat un electrod de referință și un instrument de zero, un galvanometru. În fig. 76, circuitul I format din celula de electroliză E, ampermetrul A, rezistența R_1 și sursa de curent B_1, formează montajul obișnuit de electroliză. Pe aceeași figură, circuitul II, format din celula de electroliză E, electrodul normal de referință S, întrerupătorul I, galvanometrul G, rezistența R_2, voltmetrul V și sursa de curent B_2, reprezintă montajul completat pentru controlul potențialului.

Capătul tubului sifon al elementului de referință se așază cît mai aproape de suprafața catodului. Bornele acumulatorului B_2 se leagă la capetele rezistenței R_2 și se modifică poziția cursorului c în așa fel, ca la închiderea întrerupătorului I, să nu treacă nici un curent prin galvanometrul G. În acest mod, voltmetrul V arată valoarea potențialului catodic stabilit de electrodul de referință. Se reglează în așa fel rezistența R_1

Tabela 2[illegible]

Depunerea electrolitică a unor metale

Metalul	Electrolitul	Catod/anod	Voltaj	Amperaj	t°C	Turații și timp	Observații
1	2	3	4	5	6	7	8
Cu $E_0 =$ + 0,34	$CuSO_4$ (0,2 – 0,5 g Cu) + 2 – 3 ml H_2SO_4 conc., se diluează cca. 100 ml	Electrozi Fischer. Catodul să rămînă 5 mm în afară de soluție	2	1,5	20	400 – 800 tr. 20 min	Zn, Cd, Mn, Ni, Co întîrzie depunerea cuprului. Acizii oxalic, tartric, acetic și fosforic, nu împiedică. Eroare ± 0,1 %
			2	3 – 4	60 – 80	400 – 800 tr. 5 – 10 min	
	$CuSO_4$ sau $Cu(NO_3)_2$ + 2 – 5 ml HNO_3 conc. + 1,5 – 1,8 g uree – sau + 0,15 g $KClO_3$ pt. a înlătura NO_2^-	idem	2,4 – 2,5	0,1 – 0,3	20	staționar peste noapte	Ionii Cl^-, NO_2^- și mari cantități NO_3^- strică. Înainte de întreruperea curentului se scoate repede catodul și se spală imediat cu multă apă
			2 – 2,5	0,6 – 0,7	20	0,4 g Cu 600 – 800 tr. 15 min	
	$CuCl_2$, $CuSO_4$, H_2SO_4 se neutralizează cu NH_3 + 10 – 15 vol. % NH_3 conc. + 3 g $(NH_4)_2SO_4$	idem	2	0,2 – 0,08	20	staționar 0,3 g Cu în 5 – 6 ore	Ionii PO_4^{3-}, mici cantit. de SCN^- și $[Fe(CN)_6]^{4-}$, nu împiedică
			1,7 – 2	0,7 – 0,1		200 – 300 tr. 0,3 g Cu în 30 min	
Ag $E_0 =$ + 0,80	Azotat, sulfat sau acetat de Ag (0,1 – 0,6 g Ag) + 3 – 4 ml H_2SO_4 conc. se evaporă pînă la vapori albi, se diluează la 150 ml	Electrozi Cl. Vinkler Catodul acoperit mai întîi cu argint	1,2	0,1	80	staționar 1 oră	Se începe electroliza cu 0,9 V și după 15 min.se mărește la 1,2 V. Spre sfîrșit se micșorează din nou voltajul. Eroare ± 0,2 %
					80	600 – 800 tr. 20 min.	
	$AgNO_3$ (0,1 g Ag) + 1 – 2 ml HNO_3 conc. + 5 ml alcool fără alcool + 2 – 3 g NH_4NO_3 (la 0,3 g Ag) sau + 8 g NH_4CH_3COO (la 0,1 g Ag)	Electrozi Fischer	1,35 – 1,38	0,5	50 – 60	staționar 1 – 2 ore	Voltajul să nu fie mai mare ca 1,4 volți. Astfel se poate separa Ag de Cu, Pb, Co, Ni, Zn, As. La prezența Sb se adaugă ac. tartric,la t = 20° Pentru 0,1 g Ag, eroare ± 0,3 %
			1,37	0,15 – 0,4		800 – 1000 tr. 10 – 15 min.	
			1,1 – 1,2	0,25 – 0,8		800 – 1000 tr. 1 – 1,5 ore	

Au $E_0 =$ +1,50	$AuCl_3$(0,1 g Au) + 1−2 ml H_2SO_4 conc. + 1−2 g NH_4CH_3COO	Electrozi Fischer	1−1,3	0,1−0,15	50−60	Se barbotează N_2 sau CO_2 30 min. 300−500 tr. 0,2 g în 20 min.	Se începe cu 1−1,3 V, la sfîrșit scade la 0,0 V. Se poate separa astfel Au de metalele din grupa sulfurii de amoniu.
	Sol. $AuCl_3$(0,1 g Au) cît mai puțin acid, se face slab alcalin cu KOH + 1−2 g KCN	idem	2,5−2,6	0,3−0,5	30−50	Slabă agitare 0,2 g în 30 minute	Solvirea Au de pe catod se face cu o soluție de 0,5 n KCN+10 ml 4% H_2O_2
			2,4−2,5	0,1−0,3	20	peste noapte	
Zn $E_0 =$ −0,76	$ZnSO_4$(0,2−0,3 g Zn) + 5 g $NaCH_3COO$ crist. + 0,5−1 ml acid acetic glacial (+0,5−1 g sulfat de hidrazină)	Catod Pt acoperit cu cupru	3,3−3,5	0,1−0,2	10−15	Static 2−3 ore	După ce catodul s-a acoperit cu Zn, se ridică intensitatea la 0,5 A. Sulfatul de hidrazină împiedică depunerea Mn, de care se separă astfel.
	$ZnSO_4$ + 1 m. H_2SO_4 conc. + 3,5 g NaOH + 2 ml ac. acetic glacial		4	2−3		600−800 tr. 30 min.	La început pH ≈ 5; aciditatea scade pe măsură ce se oxidează ac. acetic la CO_2.
	Sare de Zn (0,4−0,5 g Zn) neutră + 25 ml NaOH 4 n, se diluează la 150 ml	Catod rețea de Cu, de Ni sau de Ag	3−4	0,8−1,0	(60)	800 tr. 30 min.	Se ferește de aer și ioni de Cl^-, NO_3^-, NH_4^+. Eroare ± 0,25%. Se începe cu 0,3 A, după 5 min. căldura Joule ridică temperatura la 60°. Se usucă la cel mult 70−80° sau se spală cu alcool și se usucă în curent de aer rece
Cd $E_0 =$ −0,40	$CdSO_4$(0,3 g Cd) fără Cl^- și NO_3^- + 5 g $KHSO_4$ + + H_2SO_4conc. pînă la max. 0,5 n în 100 ml	Electrozi Winkler Catodul acoperit cu Cu sau Ag	2,4−2,8	0,1−0,2	20	Static 3−4 ore	Se termină electroliza cu 0,5 A.
			2,7	0,7−1,5	20	600−800 tr. 20−30 min.	
	Sulfat, clorură sau nitrat de Cd (< 0,5 g Cd) se neutralizează (fenolftaleină) cu NaOH 0,1 n + încă 3−5 ml NaOH. Precipitatul eventual format se dizolvă în KCN + un exces de 0,3−0,5 g KCN. Se diluează la 150 ml	idem	2,7−3,0	1,5−2	20	600−800 tr. 30 min.	Soluția să rămînă incoloră. Dacă devine slab galbenă se adaugă puțin NaOH. KCN să fie cu puțin mai mult decît pentru formarea $[Cd(CN)_4]^{2-}$. Ionii de Cl^- sau NO_3^-, lungesc timpul de electroliză

1	2	3	4	5	6	7	8
Hg $E_0 =$ $+ 0,79$	Soluția cu Hg^{2+} sau Hg_2^{2+} + 2−4 ml HNO_3 conc. la 100 ml soluție (0,3 g Hg)	Catoda o capsulă de Pt aurită sau cuprată interior	2,4−2,5	0,7−0,4	20	Static 2−3 ore	— Catodul să fie mereu acoperit cu soluție pentru a evita evaporarea Hg. — Cu o densitate mai mică de curent se evită formarea picăturilor de Hg. — După electroliză, catoda se spală numai cu apă într-o capsulă de porțelan spre a putea observa picăturile de mercur. — Uscarea se face într-un exsicator cu atmosferă de vapori de Hg (un mic cristalizor cu Hg) durează 5−6 ore — Îndepărtarea Hg de pe catod se face prin încălzire atentă, apoi prin arderea catodului sub nișă cu tiraj bun.
	Soluția sărurilor de Hg + 5 g acid oxalic + 5 g $(NH_4)_2C_2O_4$ (0,3 g Hg)		2,4	3−0,3	30−40	600−800 tr. 40 min.	
			2,2−2,3	0,5−1	30−40	600 tr. 30 min.	
	Hg S se solvă în 7−10 g N[illegible] crist. + 5 g Na_2SO_3 ca depolarizant anodic)	,,	2,4−2,5	0,5−1	30−40	Static 2−3 ore	
Sn $E_0 =$ $-0,14$	Sol. clorhidrică de Sn^{4+} se neutralizează cu KOH (metiloranj) + 10 g $(NH_4)_2C_2O_4$ + 5 g $H_2C_2O_4$ se diluează la 180 ml SnO_2, se dizolvă în $Na_2S \rightarrow Na_2SnS_3$; se acidulează soluția și precipită SnS_2, se filtrează și se spală de 3 ori cu soluție de H_2S ce conține 3% NH_4Cl. Precipitatul spălat se dizolvă în oxalat de amoniu și acid oxalic, ca mai sus	Electrozi Winkler	2,5−3,8	1−1,5	60−70	Static 4−5 ore	În timpul electrolizei se adaugă din cînd în cînd, cîte puțin ac. oxalic solid, pentru a completa ac. oxalic oxidat la anod. Electroliza se grăbește prin adăugare de puțin clorhidrat de hidroxilamină. Electroda se curăță de Sn, prin fierbere mai multe ore în HCl (1 : 1). Eroare ± 0,17%

Pb $E_0 =$ $+ 0{,}13$	$Pb(NO_3)_2 + 15-20$ ml HNO_3 conc. la 100 ml soluție	Electrozi Fischer la care se schimbă anodul la cilindrul exterior	2	0,5–1	50–70	Staționar 0,5 g PbO_2 în 1–1,5 ore	Se scot încet electrodele fără a întrerupe curentul, se spală treptat cu apă. Anodul se usucă, 1–2 ore, la 200–230°. – Eroarea ± 0,28 % Electrodul se curăță cu $HNO_3 + H_2O_2$ sau $HNO_3 + NaNO_2$
			1,5–2,1	2	50–70	500–800 tr. 20 min.	
Sb $E_0 =$ $+ 0{,}10$	Soluție neutră de Sb^{3+} sau $Sb^{5+} + 15$ g Na_2S crist., se formează $Na_3SbS_3(Na_3SbS_4)$	Capsulă de Pt mată	1–1,4	1	60	staționar 2–3 ore	Depozitul la catod se impurifică cu sulfură sau oxid în cantit. constantă și se corectează cu 0,3 mg la 0,01 g Sb; cu 2,2 mg la 0,1 g Sb și cu 3 mg la 0,2 g Sb. Electrodul cu Sb se calcinează, apoi se dizolvă oxidul în $HNO_3(1:1) + 5$ g acid tartric, încălzind 1–2 ore pe baie de apă.
Bi $E_0 =$ $+ 0{,}20$	$Bi(NO_3)_3 + 2{,}5$ ml HNO_3 conc. + 6–8 g sare Seignette	Electrozi Winkler	1,8–1,9	0,5–0,1	80	800 tr. 50 min. (0,2 g Bi)	Înainte de întreruperea curentului și scoaterea catodului din soluție, cea mai mare parte a acidului se neutralizează cu amoniac. Eroare ± 1 %. Electrodul se curăță cu HNO_3 2 n
Fe $E_0 =$ $- 0{,}44$	Sulfat de Fe și $NH_4 + 7$ g $(NH_4)_2C_2O_4 + 1$ g $H_2C_2O_4$	Electrozi de Pt	5 – 7	7	80	600 tr. depunere incompletă	Din 5 în 5 minute se adaugă cîte 0,2 ml sol. saturată de $H_2C_2O_4$. Folosit pt. stabilirea titrului sol. de $KMnO_4$
Co $E_0 =$ $- 0{,}28$	Azotat sau sulfat de Co, fără Cl (0,05–0,5 g Co) + 5–10 g $(NH_4)_2SO_4$ și 30–35 ml NH_3 conc. + sulfat de hidrazină, diluat la 150 ml.	Electrozi Winkler	2,2–2,4	0,25–0,5	70–80	agitat magnetic 0,1 g Co în 1,5 ore	Eroare ± 0,06 Electrozii se curăță la fierbere 15–30 min. cu acid azotic (1 : 1)

1	2	3	4	5	6	7	8
Ni $E_0 = -0,25$	Sol. acidă de Ni se neutralizează cu NH_3 conc. + încă 20–30 ml NH_3 conc. + 5–10 g $(NH_4)_2SO_4$, se diluează la 150 ml	Electrozi Winkler	3–4	4	70–80	600 tr. 0,5 g Ni în 30 min.	Electrozii se scot din soluție fără a întrerupe curentul, se spală cu apă și alcool, se usucă în curent de aer rece. *Permite separarea Ni de Mn, Cr, Al.* — Catoda se curăță prin fierbere cu HNO_3 (1 :1) timp de 15 min
Pd $E_0 = +0,99$	$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ + 15 vol. % H_2SO_4	Pt	0,75–1,15	0,2–0,05	60	500–600 tr. 0,2 g Pd în 1–2 ore	Pentru îndepărtarea Pd de pe Pt se menține în soluție fierbinte de KCl conc. + 1–2 g CrO_3, timp de 1–2 ore
Pt $E_0 = +1,20$	$H_2[PtCl_6]$ sau $K_2[PtCl_6]$ + 2 vol % H_2SO_4 — sau + 2 ml HCl conc. tamponat cu 2 g acetat de amoniu	Pt	1,1–1,5	0,1–0,03	60	500 tr. 0,1 g Pt în 2 ore	După cîntărirea electrodei se aliază Pt depusă, cu suportul, prin calcinare într-o flacără puternică
Cîteva procedee de separare electrolitică a unor metale(*)							
Cu de Fe	La soluția cu Cu^{2+} și Fe^{3+} se adaugă 1–5% H_2SO_4 și 0,5 g sulfat de hidrazină. Soluție clorhidrică neutră + 8–12 g sare Seignette pentru 1–1,5 g Fe + 20 ml NH_3conc. + 1 g sulfat de hidrazină.		2–2,4	0,3–2,5	20	200 tr.	Cu se impurifică cu puțin Fe. Se dizolvă în HNO_3 și se repetă electroliza. Cantități + mici de As nu împiedică. — Metoda se recomandă pentru dozarea Cu din pirite

(*) Pentru separarea electrolitică se folosesc aceiași electrozi ca la depunerea metalelor singure.

Cu de Ni	Soluție de sulfați + 1 vol. % H_2SO_4		2,2	0,7–2,5	70	500–600 tr	Cînd sînt mari cantități de Ni, la sfîrșit se depune și puțin Ni ; culoarea depozitului devine gri. În prezență de clorură se face soluție amoniacală
	Soluție de sulfați (nitrați) + 0,3 ml HNO_3 (d=1,4) + 3 g NH_4NO_3		4–5	2–3	60–70	500–600 tr.	
Cu de Zn	Soluție de sulfați + 10 ml H_2SO_4 6 n.		2	0,1	60	400–800 tr.	Observații ca la Cu de Ni.
	Azotați, cloruri, sulfați, în soluție amoniacală se depune Cu		1,8–2	0,5–0,08	20	200–300 tr.	Ca la depunerea Cu singur
Cu de Sb	Se adaugă soluției 6–8 g acid tartric și 30–35 ml NH_3 conc.		1,8–2	0,5–0,1	20	200 tr.	Rămîn în soluție urme de Cu care se precipită cu Na_2S în soluție neutralizată ; sulfura se dizolvă în HNO_3 și se evaporă apoi cu H_2SO_4. În filtrat se determină Sb ca sulfură
	1 g aliaj (bronz, metal alb) se dizolvă în acid azotic + 6 ml HNO_3conc. + 2 g ac. tartric și se fierbe		1,9	0,8–0,4	20	600 tr.	
Cu de Sn	La soluția de Cu și Sn(IV) + 5 ml de HNO_3 (d=1,4) + 2–3 g acid tartric.		1,9–2	1,5–0,1	20	600 tr.	
	Aliajul se dizolvă în puțină apă regală + 8 g ac. tartric, se diluează la 125 ml, se neutralizează cu NH_3 + 30 ml NH_3 conc.		1,9	0,1–0,01	50	staționar	
Ag de Cu	La soluția neutră + KCN în exces. Vezi și dozarea Ag singur (observații)		1,5	0,4–0,1	40–50	600 tr.	Pentru a separa cantit. mari de Ag, se folosește catod amalgamat. Se obține astfel o aderență bună a depunerii. Urme de Ag, lîngă cantit. mari de Cu, se pot separa staționar, timp de 30 ore din sol. sulfurică sau azotică
Ag de Sn	Soluția azotică + acid tartric, ca la dozarea Ag singur		1,25				

Tabelul 26 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
Cd de Zn	Soluție de sulfați sau cloruri + 5 ml acid acetic glacial + 5 g acetat de sodiu		2,3	1,2–0,3	70	600 tr.	Se separă mici cantități de Cd lingă Zn (< 1 g).
	Sol. de sulfați sau cloruri + 8 g $K_2C_2O_4$ + 2 g$(NH_4)_2C_2O_4$ + 0,3–0,5 g $H_2C_2O_4$			0,1–0,03	70		
Cd de Co	Soluția de sulfați se alcalinizează, hidroxizii formați se dizolvă cu mic exces (0,3 g) de KCN.		3,6	2,3	60	600–800 tr.	Vezi și metoda G. Spacu la p. 283
Hg de Cu, Cd, Bi	Soluția de nitrați + 1–2 ml HNO_3 conc. + 3–5 g NH_4NO_3		1,3	0,2–0,008	20	—	Se depune peste noapte
			1,3	1–0,3	30–40	500–600 tr.	
Pb de Cu	$Pb(NO_3)_2$ + $CuSO_4$ + 18–20ml HNO_3conc.		1,9–2,2	1,5	60	800 tr.	Se depune PbO_2 pe anod
Pb de Ag	Azotați + 10–15 ml HNO_3conc.		1,6–1,7	3–4	100	600 tr.	Se depune PbO_2 pe anod
Ni de Zn	Soluție de cloruri + 20 ml HNO_3conc. + 0,5–1 g clorhidrat de hidrazină		3–4	0,2–0,1	90	500–600 tr.	
Sb de Sn	Sulfurile de Sb (III) și Sn(IV), proaspăt precipitate, se dizolvă în Na_2S și apoi se saturează (aproape) cu Na_2S + + 2–3 g NaOH și 4–5 g KCN pentru legarea ionilor de polisulfură rezultați la anod.		0,9–1,1	0,4–0,3	30	staționar	0,15 g Sb depune în 4–5 ore
	Soluția de cloruri + 25 ml HCl conc. + 1–2 g acid tartric + 1 g sulfat de hidrazină		0,9–1,1	0,3–0,2	60	600–800 tr.	Rezultatele sint cu citeva sutimi de mg mai mici
Bi de Sn	$Bi(NO_3)_3$ + Sn(IV) + 1–2 ml HNO_3conc. + 5 g acid tartric		1,8–2	0,1–0,2			Ca la dozarea Bi singur. Cu potențialul catodului controlat, deoarece depunerea Bi este foarte sensibilă față de dezvoltarea hidrogenului

ca să se menţină potenţialul catodic între limitele foarte precise, cerute la determinarea respectivă. Reglarea potenţialului se poate realiza cu ajutorul unor circuite electronice automate, numite *potenţiostate.* Astfel electroliza devine foarte rapidă şi precisă.

Sfîrşitul depunerii metalului pe catod este indicat de o scădere a intensităţii. Se continuă electroliza încă aproximativ 10 min, se scot încet

Fig. 75.

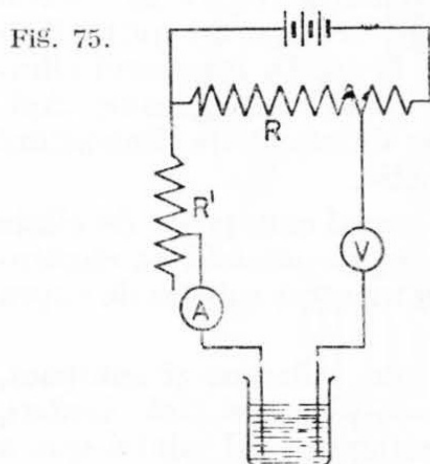


Fig. 76.

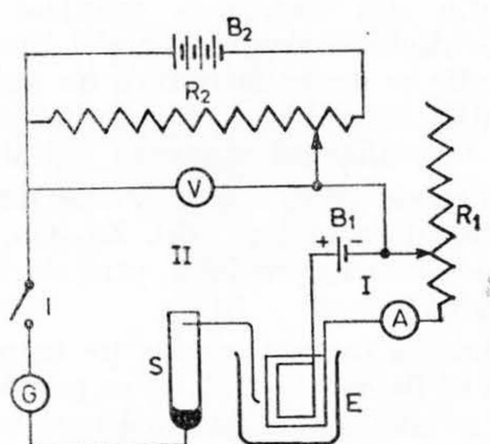


Fig. 75. — Schema unui montaj pentru electroliză la intensitate constantă.

Fig. 76. — Schema de electroliză cu potenţial controlat.

electrozii, se spală treptat şi apoi se întrerupe curentul. Se usucă şi se cîntăreşte catodul. După aceasta se continuă electroliza în acelaşi mod, pentru a se depune metalul următor, fixînd potenţialul la valoarea corespunzătoare.

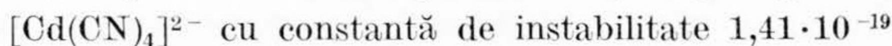
Electroliza la potenţial controlat are avantajul de a se putea aplica la separarea ionilor, de a fi foarte selectivă şi nu necesită nici un altfel de reactiv.

Metoda se aplică în special la analiza rapidă a aliajelor.

c. *Separarea electrolitică cu formare de ioni complecşi.* Metalele cu potenţiale de descărcare foarte apropiate nu pot fi separate nici prin variaţia pH-ului şi nici prin electroliză la potenţial catodic controlat.

În aceste cazuri se utilizează formarea în prealabil a unor complecşi solubili care au potenţialul de descărcare deplasat spre valori mai negative. Adesea ca agent de complexare se foloseşte cianura alcalină, care complexează unul dintre ionii din soluţie. De exemplu, pentru separarea cuprului de bismut, se adaugă mai întîi KCN cu care Cu^{2+} formează un complex cu potenţial de descărcare mai negativ şi se poate depune. Bismutul se menţine în soluţie prin adăugare de acid citric, formînd un complex solubil stabil în prezenţa cianurii.

Alt exemplu : $CdSO_4$ şi $CoSO_4$ au potenţiale de electrod foarte apropiate şi nu se pot separa electrolitic. Dar dacă în soluţie se adaugă KCN în mic exces şi se oxidează cu apă de brom (G. Spacu), rezultă ionii



$[Cd(CN)_4]^{2-}$ cu constantă de instabilitate $1{,}41 \cdot 10^{-19}$

şi $[Co(CN)_6]^{3-}$ cu constantă de instabilitate $1 \cdot 10^{-64}$.

Complexul de Co(III) este foarte stabil și se disociază extrem de puțin, potențialul său de descompunere devine în felul acesta foarte negativ și Cd(II) se descarcă singur la electrod.

d. *Electrozii.* În metodele menționate mai sus se folosesc electrozi din platină sau aliaj platină-iridiu, care este foarte stabil chimic și electrochimic. Forma electrozilor poate fi diferită : lamă, foaie perforată, fir, spirală, capsulă drept catod, dar mai ales catodul în formă de sită cilindrică, iar anodul o spirală — electrozi model Winkler (fig.77 a) ; ambii electrozi din sită cilindrică, aranjați concentric și separați prin 3—4 baghete de sticlă — electrozi model Fischer (fig. 77 b). În interiorul cilindrului anodic se poate introduce un agitator de sticlă rotit mecanic. Agitarea soluției în celula de electroliză (un pahar de sticlă de dimensiuni potrivite) se realizează și cu un agitator magnetic.

Cînd pe electrozi urmează să se depună un metal care poate de aliaje sau combinații cu platina (Cd, Zn, Ga, Sn, Bi), se recomandă ca electrodul să fie acoperit în prealabil, prin electroliză, cu un strat subțire de cupru sau de argint.

Pentru ca metalul depus pe catod să fie pur, aderent și compact, depunerea să fie cantitativă, să se poată spăla, usca și cîntări fără pierderi, trebuie să se țină seama de următoarele : să se asigure un pH minim spre a preveni hidroliza ; potențialul de electrod să fie potrivit pentru separare de ceilalți ioni prezenți ; densitatea de curent să nu fie mare ; să se prevină degajarea simultană a hidrogenului prin potențial controlat sau prin adăugare de depolarizatori catodici etc. În general, condițiile necesare pentru a obține un depozit corect se stabilesc prin experiență și sînt indicate în metodele de dozare corespunzătoare.

Curățirea electrozilor se face, de obicei, prin încălzire cu acid azotic (1 : 1), iar în cazul unui depozit de PbO_2 sau MnO_2 se adaugă și un reductor, de ex. puțină apă oxigenată.

e. *Electroliza pe catod de mercur* se utilizează pentru dozarea ionilor care nu se pot depune pe electrozi de platină (metalele alcaline, alcalino-pămîntoase) sau pentru depunerea și separarea a mari cantități de unele elemente, rămînînd în soluție mici cantități de alte elemente ce pot fi dozate ulterior.

Dispozitivul cu catod de mercur este schițat în fig. 78. Deasupra mercurului se toarnă soluția de analizat, se cufundă în ea anodul de platină și se face legătura cu sursa de curent de intensitate 4—6 A și tensiune de 7—8 V. Agitarea soluției se poate face cu anodul rotitor, iar suprafața mercurului se înnoiește mereu prin agitare cu ajutorul unui curent de aer trimis, bulă cu bulă, prin tubul *3*, introdus puțin sub suprafața mercurului. După electroliză, care poate dura 30—50 min, se scurge soluția prin robinetul *1* și mercurul prin robinetul *2*.

Amalgamele de metale alcaline și alcalino-pămîntoase se descompun cu apă și hidroxizii formați se titrează cu un acid. Astfel, ele pot fi separate de Cu, Zn, Cd, Fe, Co, Ni.

Celelalte metale se pot separa din amalgam prin distilarea mercurului sau prin reoxidare controlată și trecerea lor în soluție. Cazul Zn, Cd etc.

Fără a se controla potențialul, se pot separa din mediu de H_2SO_4 1n o serie de metale (Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl,

Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te, Cr, Mo, metale platinice) de cele rămase în soluție (Be, B, Al, Ti, Zr, Th, V, Nb, Ta, U). Metoda permite dozarea urmelor de metale rămase în soluție. Electrodul de mercur se întrebuin-

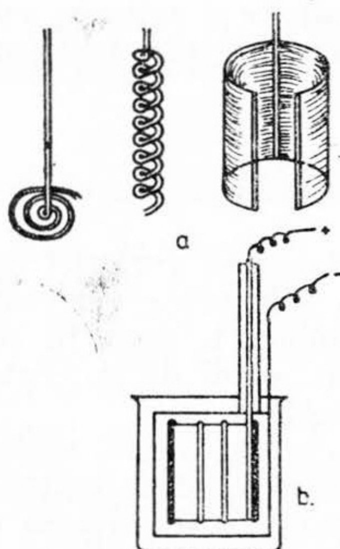


Fig. 77. — Electrozi de platină: *a*. model Winkler; *b*. model Fischer.

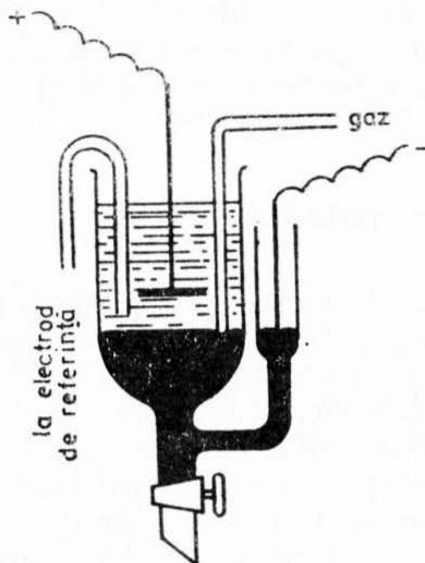


Fig. 78. — Dispozitiv cu catod de mercur.

țează mult la analiza oțelurilor, deoarece se pot separa cantități mari de fier într-un timp scurt.

V.2. Electroliza internă

Electroliza internă este un caz particular al electrolizei obișnuite, prin aceea că electrodepunerea metalului pe catod se face fără o sursă exterioară de energie electrică, cei doi electrozi fiind legați direct (scurtcircuitați), sistemul funcționînd ca o pilă galvanică (fig. 79). Catodul cilindric de platină cîntărit este cufundat în soluția de analizat, în axa cilindrului catodic se cufundă anodul, o baghetă formată dintr-un metal mai puțin nobil decît platina. De exemplu, pentru dozarea cuprului, în soluția care conține $CuSO_4$ se introduce un baston de zinc cu rol de anod și se leagă direct de catodul de platină. La anod, zincul se oxidează și trece în soluție ca Zn^{2+}, iar ionii de Cu^{2+} se reduc și se depun pe catodul de platină.

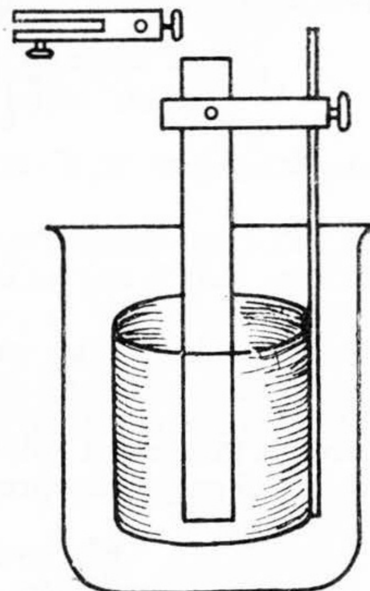


Fig. 79. — Dispozitiv pentru electroliza internă.

Selectivitatea electrolizei interne se poate regla prin alegerea convenabilă a metalului anodic, constituind astfel o formă de electroliză cu potențial controlat. Cu cît potențialul anodului este mai apropiat de cel al catodului, cu atît se poate realiza o selectivitate mai bună, dar cere un timp mai îndelungat pentru electroliză. De exemplu, depunerea cea mai rapidă a ionilor de Ag^+ se realizează cu un anod de zinc sau de plumb.

Rezistența celulei trebuie să fie cît mai mică, ceea ce se poate realiza folosind electrozi cu o suprafață mare și soluția de concentrație mare. Există montaje în care anoda este separată printr-o diafragmă (de ex. un săculeț de colodiu), care trebuie să aibă o rezistență cît mai mică. Contactele dintre catod și anod, minuțios curățate, trebuie să fie perfecte și suprafața anodului să fie bine curățată. Prin încălzire și agitarea soluției, electroliza are loc cu viteză mai mare și se termină în timp mai scurt.

V.3. Metode potențiometrice

Metodele potențiometrice se bazează pe măsurarea variației potențialului unui electrod, potrivit ales, cufundat în soluția de cercetat. Ele sînt asemănătoare cu metodele volumetrice chimice, la care, în locul indicatorului (acido-bazic, redox etc.) este folosit saltul de potențial în urma reacției electrochimice care are loc la electrod.

Din variația forței electromotoare (f.e.m.) în timpul titrării se poate determina punctul de echivalență care corespunde sfîrșitului reacției.

Reacția electrochimică este determinată de activitatea (concentrația) ionilor prezenți, de natura electrodului și de intensitatea curentului ce trece prin sistem. Cînd curentul este nul, reacția de electrod ajunge la echilibru.

Practic se măsoară f.e.m. a unei pile galvanice formată dintr-un *electrod indicator* cufundat în soluția de analizat și un electrod de referință

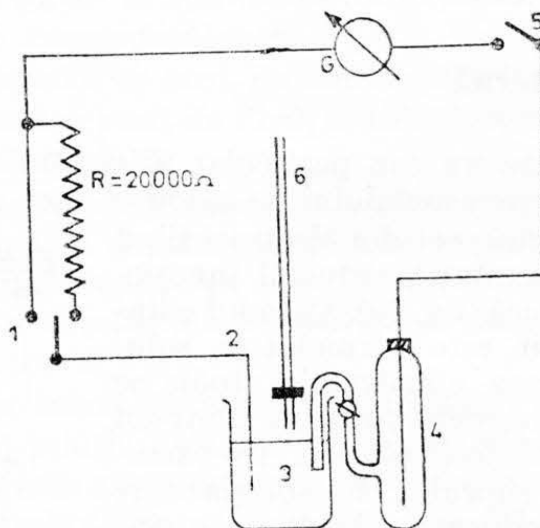
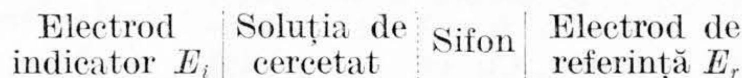


Fig. 80. — Schema unui montaj pentru titrări potențiometrice.

introdus în aceeași soluție, legat indirect printr-un sifon de legătură. Pila galvanică se poate reprezenta schematic astfel :



Electrod indicator E_i	Soluția de cercetat	Sifon	Electrod de referință E_r

Potențialul electrodului indicator depinde de activitatea cationilor M^{n+} din soluție, iar electrodul de referință cu potențial constant dat, depinde de activitatea anionilor A^-.

Se măsoară variația f.e.m. în funcție de volumul soluției titrante adăugate în decursul titrării. Diferența de potențial

$$E = E_i - E_r$$

reprezintă f.e.m. a pilei la curent nul, adică atunci cînd pila nu furnizează curent. Schema unui montaj pentru titrări potențiometrice este redată în fig. 80.

V.3.1. Diferite tipuri de electrozi

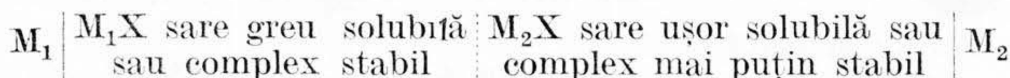
Diferitele tipuri de electrozi utilizați în titrările potențiometrice se pot grupa după natura sistemului electrochimic sau după rolul ce-l îndeplinesc în pila galvanică formată. În acest din urmă sens există electrozi indicatori și electrozi de referință. După sistemul electrochimic se deosebesc electrozi de diferite specii (de specia întîi, a doua sau a treia), electrozi redox, electrozi cu membrană etc. Astfel :

a. *Electrozii de specia întîi* sînt formați dintr-un metal în contact cu soluția unei sări solubile a metalului de dozat. Potențialul electrodului depinde de natura metalului (E_0), de activitatea ionilor (M^{n+}) și de temperatură. Valoarea potențialului electrodului este determinată de reacția $M^{n+} + ne \rightleftarrows M$, redată prin ecuația lui Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

b. *Electrozii de specia a doua* sînt formați dintr-un metal în contact cu o sare greu solubilă sau cu complex stabil al metalului utilizat (M_1X), introdus în soluția unei sări ușor solubile a altui metal (M_2X) cu anion comun. Cînd concentrația anionului se menține constantă, acest gen de electrozi se folosesc ca electrozi de referință, cum sînt electrodul de calomel sau cel de clorură de argint (V.3.2).

c. Un *electrod de specia a treia*, schematic se poate reprezenta astfel :

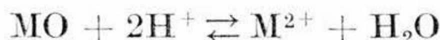


M_1 | M_1X sare greu solubilă sau complex stabil ⋮ M_2X sare ușor solubilă sau complex mai puțin stabil | M_2

unde M_1 și M_2 sînt metale diferite. Sarea (complexul) M_2X trebuie să aibă un ion comun cu sarea de analizat.

d. *Electrozii redox* sînt sisteme formate dintr-un metal inert (Pt sau Au) în contact cu un sistem redox, avînd ambele forme (ox și red) solubile. De exemplu, electrodul de chinhidronă (V.3.3).

e. *Electrozi de oxizi metalici* sînt formați dintr-un metal în contact cu ionii de H^+, iar funcția de electrod este datorită unui strat subțire de oxid insolubil, format spontan la suprafața metalului, care participă la echilibru :



$$MO + 2H^+ \rightleftarrows M^{2+} + H_2O$$

unde $[M^{2+}] = K[H^+]^2$ iar

$$E = E_0 + 0{,}029 \lg K[H^+]^2 \text{ sau } E = E_0 + 0{,}059 \lg [H^+].$$

Cităm ca exemplu, electrodul de stibiu (v. tabela 26), care are

$$E = 0{,}050 + 0{,}054 \text{ pH}.$$

f. Printre *electrozii membrană*, în primul rînd se utilizează electrodul de sticlă (V.3.3), dar există *electrozi membrană* formați dintr-un suport inert (parafină, colodiu, celofan, polisiloxan, pergament etc.), impregnat cu diferite precipitate ($BaSO_4$ etc.). Acest fel de electrozi indicatori, reversibili în raport cu diferiți anioni, sînt specifici pentru anumiți ioni.

g. *Electrozi bimetalici.* În anumite cazuri, pentru titrări potențiometrice se folosește o pereche de electrozi formată din două metale diferite sau din același metal tratat în prealabil în mod diferit. Datorită diferenței de viteză cu care se stabilește echilibrul electrolitic pe cei doi electrozi, în decursul titrării apare o diferență de potențial care se măsoară.

V.3.2. Electrozi de referință

În general, ca electrozi de referință se utilizează electrodul de calomel și, mai puțin, electrodul de Ag—AgCl.

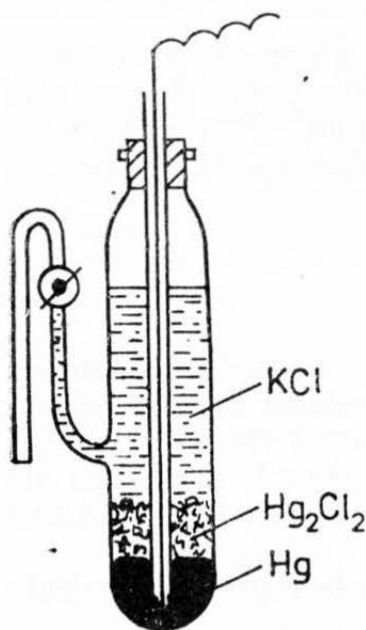


Fig. 81. — Electrod de calomel.

Electrodul de calomel poate avea diferite forme, dar în principiu este alcătuit dintr-un tub de sticlă care conține mercur metalic acoperit cu o pastă de calomel (Hg_2Cl_2) sfărîmat cu mercur și impregnată cu o soluție de KCl (fig. 81). Soluția de KCl poate avea diferite concentrații, saturată sau 1 n etc. În mod curent se folosește electrodul cu soluție saturată, care se poate realiza ușor cu un exces de KCl solidă.

În mercur se introduce vîrful unui fir de Pt, care la rîndul lui, se leagă în circuitul montajului potențiometric (fig. 80). Contactul cu soluția de analizat se face printr-un sifon umplut cu soluție de KCl saturată cu clorură mercuroasă și astupat cu un dop de hîrtie de filtru sau de azbest, impregnat cu soluție de KCl.

La electrod are loc reacția



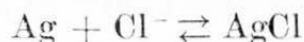
$$2Hg + 2Cl^- - 2e \rightleftarrows Hg_2Cl_2$$

iar potențialul de echilibru este

$$E = E_0 - 0{,}058 \lg[Cl^-] = +0{,}2412 \text{ V (la } 25°),$$

față de electrodul de hidrogen, care nu depinde decît de activitatea clorurii din soluție.

Electrodul de Ag—AgCl este format dintr-un fir de argint cufundat într-o soluție de clorură. Soluția se saturează imediat în AgCl în vecinătatea electrodului. Reacția electrochimică, care permite funcționarea electrodului, este :



$$Ag + Cl^- \rightleftarrows AgCl$$

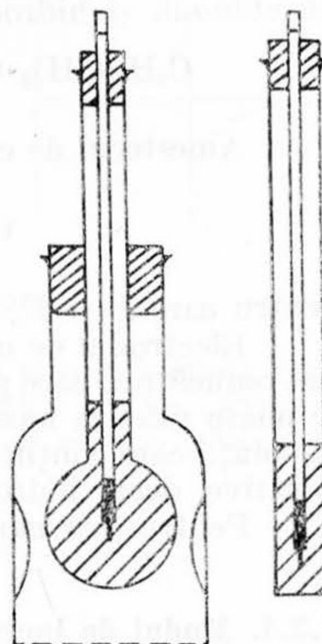
și potențialul de electrod este dat de relația :

$$E = E_0 - 0{,}058 \lg [Cl^-] = +0{,}2223 \text{ V (la } 25°),$$

față de electrodul normal de hidrogen, dacă activitatea clorurii rămîne constantă.

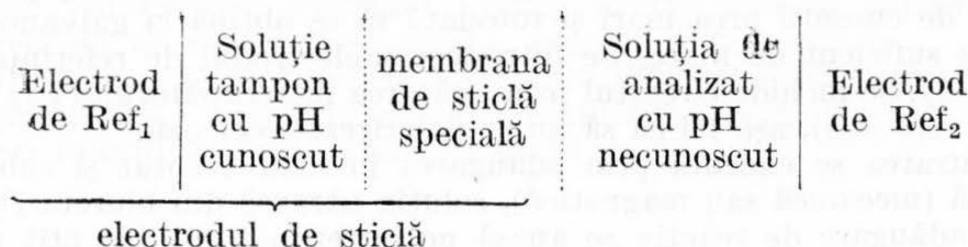
V.3.3. PH-metria

În pH-metrie se determină aciditatea soluției prin măsurarea f.e.m. a unei pile formate prin introducerea în soluția de analizat a unui electrod indicator (de hidrogen, de sticlă sau de stibiu), al cărui potențial depinde de activitatea ionilor de hidrogen din soluție, în care se introduce și un electrod de referință cu potențial cunoscut. F.e.m. a pilei va fi dată de diferența dintre potențialele celor doi electrozi. Determinarea pH-ului soluției de analizat se face în comparație cu pH-ul unor soluții tampon (v. p. 164), cu ajutorul cărora se etalonează scara aparatului. Există pH-metre pe scara cărora se citește direct pH-ul soluției de analizat.


Fig. 82. – Electrozi de sticlă.

Vom da citeva date asupra electrozilor cel mai des folosiți în pH-metrie. Astfel:

Electrozii de sticlă pot avea diferite forme (fig. 82), dar în mod obișnuit, un electrod de sticlă este un balonaș de sticlă specială, subțire și poroasă, sudat la un tub de sticlă obișnuită. În balonaș se introduce o soluție tampon cu pH cunoscut. În această soluție internă se cufundă un electrod de referință (de calomel etc.). Electrodul astfel format se cufundă într-o soluție cu pH necunoscut, în care se introduce și un alt electrod de referință. Sistemul formează o pilă galvanică reprezentată schematic, astfel:



Se determină diferența de potențial între cele două electrode. Valoarea pH-ului necunoscut se poate calcula din relația

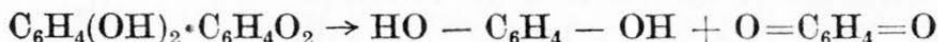
$$pH_x = pH_{interior} - \frac{E_{sticlă} - E_a}{2,303\, RT/F}.$$

$E_{sticlă}$ (v. tab. 27), E_a este potențialul de asimetrie al electrodului de sticlă. Pentru amănunte a se consulta cartea: L. Kékédy: „Analiză fizico-chimică".

Cu electrodul de sticlă se pot realiza măsurători foarte rapide, în diferite medii, apos sau neapos, în medii vîscoase, colorate, oxidoreducătoare, în prezență de H_2S, H_3As etc. Se obțin rezultate bune pentru pH cuprins între 1 și 10. În afara acestor valori este necesar să se facă corecții

cu ajutorul soluţiilor tampon cu pH cunoscut. Astăzi există aparate (pH-metre) cu care se pot face determinări pînă la pH = 13,5.

Pentru determinarea pH-ului este utilizat şi *electrodul de chinhidronă.* Acest electrod se realizează prin introducerea unui fir sau lame de Pt sau de Au în soluţia de analizat saturată cu chinhidronă, în care se introduce şi electrodul de referinţă. În apă, chinhidrona se disociază, în părţi egale, de chinonă şi hidrochinonă :



$$C_6H_4(OH)_2 \cdot C_6H_4O_2 \rightarrow HO - C_6H_4 - OH + O{=}C_6H_4{=}O$$

Amestecul de chinonă-hidrochinonă constituie un sistem redox :



$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2$$

pentru care $E = E_0 - 0{,}058 \lg[H^+]$.

Electrodul de chinhidronă nu se poate folosi în prezenţă de oxidanţi sau reducători, care pot reacţiona cu sistemul chinonă-hidrochinonă. pH-ul se poate măsura numai pentru valori de 1—8. Se poate determina pH-ul în soluţii care conţin compuşi organici şi în prezenţa metalelor mai electropozitive decît hidrogenul.

Pentru *electrodul de hidrogen*, electrodul normal cu pH = 0, v.p. 187.

V.3.4. Modul de lucru

Montajul unei titrări potenţiometrice este schiţat în fig. 80. Astfel, electrodul indicator *(2)* introdus în soluţia de analizat *(3)* constituie polul pozitiv al pilei. Comutatorul (1) se aşază în poziţia *a*, cînd rezistenţa *R* (circa 20 000 Ω) se introduce în circuitul galvanometrului *G*, pentru a-l proteja de curenţii prea mari şi totodată să se obţină la galvanometru o deviaţie suficient de mare. Se introduce şi electrodul de referinţă *(4)* în soluţia *(3)*. Se închide circuitul prin apăsarea întrerupătorului *(5)* un timp foarte scurt (1 s), aşa fel ca să nu se polarizeze electrozii.

Titrarea se execută prin adăugarea în mod treptat şi sub agitare continuă (mecanică sau magnetică), soluţia titrantă din biureta *(6)*. După fiecare adăugare de reactiv se apasă pe întrerupătorul *(5)*, atît timp cît să se poate observa dacă acul galvanometrului mai deviază încă. Cînd se observă numai o foarte mică deviaţie a galvanometrului, se scoate din circuit rezistenţa *R*, mutînd comutatorul (1) în poziţia *b*. Se continuă titrarea picătură cu picătură, sub agitare, lăsînd timp suficient pentru stabilirea potenţialului, pînă ce acul galvanometrului nu mai deviază cînd se închide circuitul prin apăsarea întrerupătorului (5).

V.3.5. Curbele de titrare potenţiometrică

La titrările potenţiometrice, în mod practic, se urmăreşte variaţia f.e.m., ΔE în funcţie de volumul ΔV al soluţiei titrante adăugată, trasîndu-se curbele $E = f(V)$ sau pH $= f(V)$—fig. 83a. Din forma curbelor de titrare, asemănătoare cu cele de la titrările volumetrice (cap. III), rezultă că la punctul de echivalenţă are loc un salt brusc al f.e.m. Saltul potenţialului la punctul de echivalenţă va fi cu atît mai mare, cu cît soluţia de analizat

va fi mai concentrată şi cu cît constanta de disociere a electrolitului de titrat va fi mai mare.

Se pot realiza titrări pînă la echivalenţă (la curent zero) citindu-se direct pe biuretă volumul soluţiei de titrant, corespunzător.

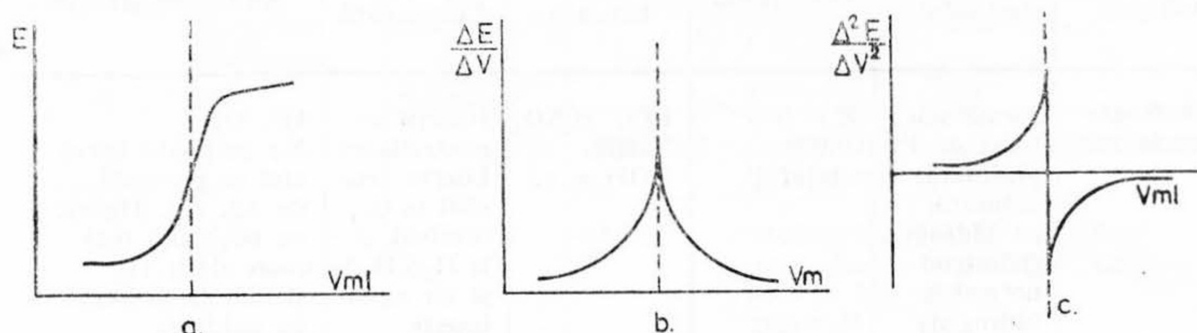


Fig. 83. — Curbe de titrare potenţiometrică.

Punctul de echivalenţă se mai poate determina şi prin metoda curbelor diferenţiale, reprezentînd raportul $\Delta E/\Delta V = f(V)$ în fig. 83b, sau raportul $\Delta^2 E/\Delta V^2 = f(V)$ în fig. 83c, V reprezentînd volumul de reactiv adăugat (v. L. Kékédy, ,,Analiza fizico-chimică'').

V.3.6. Aplicaţiile potenţiometriei

Titrările potenţiometrice se pot aplica reacţiilor protolitice (pH-metrie), reacţiilor redox, reacţiilor de precipitare, titrărilor complexometrice şi mercurimetrice, corespunzătoare titrărilor volumetrice (cap. III).

Prin titrări potenţiometrice se obţin rezultate mai exacte decît cu indicatorii de culoare sau se pot realiza titrări care nu pot fi rezolvate cu metodele volumetrice obişnuite. Astăzi pentru titrările potenţiometrice (pH-metrice) se construiesc diferite aparate automatizate.

În tabela 27 sînt redate aplicaţiile diferitelor procedee de titrare potenţiometrică, caracteristicile şi posibilităţile de utilizare ale cîtorva electrozi folosiţi în mod curent în astfel de titrări.

V.4. Metode conductometrice

Titrările conductometrice se bazează pe modificarea conductibilităţii soluţiei în timpul titrării, depinzînd de concentraţia şi natura ionilor aflaţi în soluţie şi de particularităţile reacţiei care are loc. Punctul final al titrării se marchează prin cea mai mică conductibilitate înregistrată.

V.4.1. Noţiuni fizico-chimice referitoare la conductibilitatea soluţiilor de electroliţi

În primul rînd este de reţinut deosebirea între conductibilitatea conductorilor metalici, a căror conductibilitate se datoreşte deplasării electronilor, în timp ce conductibilitatea soluţiilor de electroliţi se datoreşte deplasării ionilor.

Tabela 27

Aplicații ale titrărilor potențiometrice

Electrodul indicator	Prepararea electrodului	Potențialul	Soluția titrantă	Utilizări și observații	Ionii ce se pot doza
de hidrogen (specia întîi)	Sîrmă sau lamă de Pt platinată, saturată cu hidrogen (Electrod normal de hidrogen)	$E = 0 + 0{,}058 \cdot \lg[H^+]$	HCl, H_2SO_4 NaOH, KOH ș. a.	Reacții de neutralizare. Foarte sensibil la O_2 dizolvat și la H_2S, H_3As și nu se folosește	H^+, OH^- Nu se poate folosi nici în prezența de Ag, Au, Hg etc., cu potențial mai mare decît H_2 și nici în prezența de oxidanți
de sticlă	v. p. 289	$E = -0{,}153 + 0{,}058 \cdot \lg[H^+]$	idem	Reacții de neutralizare și în prezență de oxidanți	H^+, OH^-
de chinhidronă	Sîrmă sau lamă de Pt lucioasă, în soluția de analizat saturată cu chinhidronă	$E = 0{,}702 + 0{,}058 \cdot \lg[H^+]$	idem	Reacții de neutralizare pentru pH = 1–8	H^+, OH^- Să se evite soluțiile alcaline și să nu fie prezenți oxidanți
de stibiu	Bastonaș de stibiu sau sîrmă de Pt acoperită electrolitic cu Sb (oxidul de stibiu se formează pe suprafață în mod spontan)	Potențial nedeterminat, variabil după procedeul de preparare	idem	Reacții de neutralizare. Nu se aplică pentru determinări precise	Se poate folosi în prezența oxidanților puternici și a substanțelor organice
de platină	fir, lamă sau pînză de platină			Reacții de neutralizare	H^+, OH^-
			$KMnO_4$	Reacții redox	NO_2^-, I^-, SCN^- $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $C_2O_4^{2-}$, Sn^{2+}, Fe^{2+}, $V^{2+(3+)}$
			$K_2Cr_2O_7$	Reacții redox	I^-, Sn^{2+}, Fe^{2+}, Sb^{3+}
			$CeSO_4$	Reacții redox	I^-, IO_3^-, AsO^{3-}, Sb^{3+}, Fe^{2+}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$
			$TiCl_3$	Reacții redox	I^-, ClO_3^-, MoO_4^{2-}, Sb^{5+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}

de argint (specia întîi)	Fir de argint sau lamă (pînză) de Pt argintată electrolitic	$E=0{,}793+0{,}058 \cdot \lg[Ag^+]$ sau $E=0{,}793+0{,}029 \lg[PS_{AgCl}]$	$AgNO_3$	Reacții de precipitare	*Titrare directă:* Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, AsO_4^{3-} *Prin retitrare:* Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} etc.
			KCl, KI	Reacții de precipitare	Ag^+, Hg^{2+}, Bi^{3+}...
			KCN	Reacții de precipitare sau cu formare de complecși	Ag^+, Zn^{2+}, Hg_2^{2+}... Ag^+, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}
			KCNS	Reacții de precipitare	Ag^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}
de mercur (specia întîi)	Pînză de Pt acoperită cu mercur prin electroliză	$E=0{,}75+0{,}058 \cdot \lg[Hg_2^{2+}]$	HNO_3 $HgClO_4$	Reacții de precipitare (direct și prin retitrare)	Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}...
Electrozi de referință					
de calomel	v.p. 288	$E=0{,}2412$ V la 25°		Toate reacțiile	
de Ag—AgCl	v.p. 288	$E=+0{,}2223$V		idem	

Rezistența electrică a unui conductor este dată de relația $R = \rho l/s$, în care l este o lungime, iar s secțiunea conductorului.

ρ este *rezistența specifică* sau *rezistivitatea* exprimată în ohm.cm și este numeric egală cu rezistența în ohmi a unității de volum a soluției, adică 1 cm³.

Inversul rezistenței specifice, $\gamma = 1/\rho$ se numește *conductibilitate specifică* sau *conductivitate* exprimată în $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ și este o măsură a densității ionice, adică a numărului de ioni dintr-un mililitru (1 cm³).

Prin diluare, numărul ionilor pe 1 cm³ scade, în consecință scade și conductivitatea. Dar ea poate să scadă și cînd concentrația substanței dizolvate crește, deoarece atunci disocierea este retrogradată.

Conductibilitatea echivalentă, λ, se obține prin multiplicarea conductibilității specifice cu numărul de mililitri de soluție în care se află dizolvat un echivalent-gram de electrolit.

Valoarea conductibilității electrice a unui electrolit depinde de viteza de mișcare a ionilor, de *mobilitatea* lor (v. tabela 28), de concentrație și de gradul de disociere respectiv.

Conductibilitatea echivalentă crește cu diluarea, apropiindu-se de o valoare limită în momentul cînd toate moleculele electrolitului sînt disociate în ioni. Această valoare limită, numită *conductibilitate echivalentă la diluție infinită*, λ_∞, este o proprietate constantă a fiecărui electrolit,

cînd gradul de disociere devine $\alpha = 1$. Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită este aditivă și egală cu suma mobilităților ionilor (cationi + + anioni) : $\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$, de unde se deduce că $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$.

V.4.2. Modul de lucru

Pentru determinarea conductibilității specifice a unei soluții se folosesc celule de forme diferite, alcătuite din doi electrozi de platină, acoperiți cu un strat subțire de negru de platină depus electrolitic. Electrozii pot fi de formă și dimensiuni diferite, dar electrozii unei celule au suprafață egală, de obicei de 1cm², fixați paralel la distanță constantă de 1 cm (fig. 84).

Tabela 28

Mobilitatea unor ioni la 25°C în diluție infinită

Cationi	+	Anioni	−
H^+	362	OH^-	205
K^+	76	$1/4[Fe(CN)_6]^{4-}$	114
NH_4^+	76	$1/3[Fe(CN_6)]^{3-}$	104
$1/2Pb^{2+}$	73	$1/2SO_4^{2-}$	83
$1/3Fe^{3+}$	68	Br^-	81
$1/2Ba^{2+}$	66	$1/3PO_4^{3-}$	80
Ag^+	64	I^-	80
$1/2Ca^{2+}$	62	Cl^-	79
$1/2Cu^{2+}$	57	NO_3^-	74
$1/2Zn^{2+}$	56	$1/2C_2O_4^{2-}$	74
$1/2Mg^{2+}$	55	ClO_4^-	71
$1/2Fe^{2+}$	54	$1/2CO_3^{2-}$	70
Na^+	52	HCO_3^-	46
Li^+	39	$CH_3CO_2^-$	42

Rezistența se măsoară cu ajutorul unei *punți de rezistență* aranjată într-un montaj, *punte Kohlrausch* sau, analog, *Wheatstone* (fig. 85), la care părțile constitutive sînt : o punte cu fir de rezistență (Pt sau manganin), calibrat, AB, de 1 m lungime, de-a lungul căruia poate fi deplasat un cursor de contact d. Porțiunile $Ad=a$ și $dB=b$ reprezintă două brațe ale montajului în punte, iar celula de conductibilitate x și o rezistență fixă R, de valoare cunoscută, formează celelalte două brațe ale punții.

Cutia de rezistențe reglabilă R are o valoare totală de 11 111 ohmi. Pe firul AB calibrat, rezistențele a și b sînt proporționale cu lungimile Ad și dB.

Între cursorul d și punctul C se intercalează o cască telefonică, T, cu rezistență mică de circa 100 ohmi, care servește ca instrument de zero. Măsurarea se face cu un curent alternativ cu frecvența de circa 1 000 oscilații pe secundă, în domeniul auditiv, obținut cu o bobină de inducție (Buzzer = bîzîitor), sau alt sistem, legat la bornele de curent E și F. În casca T se aude un sunet continuu a cărui intensitate variază cu poziția cursorului d pe firul AB.

Rezistența x a celulei este direct proporțională cu distanța l dintre electrozi și invers proporțională cu suprafața S a electrozilor și cu conductibilitatea specifică γ a soluției, adică :

$$x = \frac{1}{\gamma}\frac{l}{S} \text{ sau } \gamma = \frac{1}{x}\frac{l}{S}.$$

Dacă se înlocuiește x cu valoarea lui, $x = \dfrac{aR}{b}$, rezultă

$$\gamma = \frac{l}{S}\,\frac{b}{aR}\ \text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}.$$

a și *b* se măsoară pentru *R* cunoscut, iar raportul l/S, numit *constanta celulei*, se poate determina experimental, măsurînd rezistența *x* a celulei cu ajutorul unei soluții de KCl 0,1 sau 1 n (tabela 29).

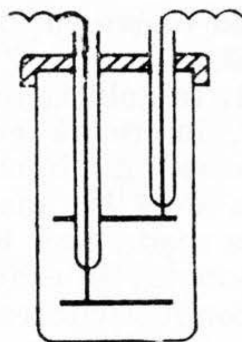


Fig. 84. — Forme de celule conductometrice.

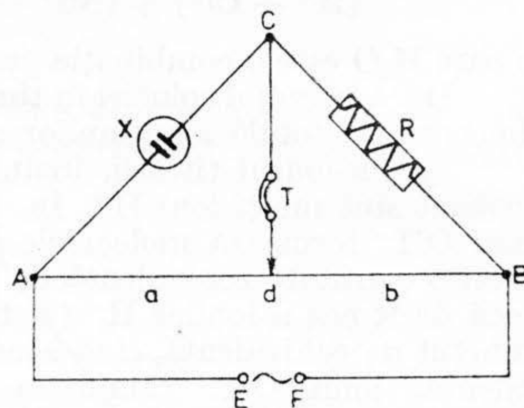


Fig. 85. — Schema unei punți Kohlrausch.

Dacă în punctul *d* al punții nu avem curent (buzzerul nu se aude), putem scrie, conform legii lui Kirchoff, că

$$\frac{x}{a} = \frac{R}{b} \text{ sau } x = \frac{a \cdot R}{b}.$$

Valoarea reciprocă a rezistenței sau conductanța, este

$$G_x = \frac{1}{x} \text{ sau } G_x = \frac{G \cdot b}{a}.$$

Dacă $AB = 1\,000$ diviziuni, atunci

$$G_x = G\left(\frac{1\,000 - a}{a}\right).$$

În celulele speciale pentru măsurarea conductibilității se introduce soluția de titrare, în care se picură, sub agitare, reactivul titrant dintr-o biuretă.

Variația temperaturii influențează mult asupra conductibilității. De aceea se recomandă ca în timpul titrării să se mențină constantă temperatura soluției, introducînd celula într-un termostat.

Tabela 29

Conductivitatea soluției de KCl în $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$

Temperatura °C	Concentrația soluției	
	1 n	0,1 n
0	$6,541 \cdot 10^{-2}$	$7,15 \cdot 10^{-3}$
5	$7,414 \cdot 10^{-2}$	$8,22 \cdot 10^{-3}$
10	$8,319 \cdot 10^{-2}$	$10,33 \cdot 10^{-3}$
15	$9,213 \cdot 10^{-2}$	$10,66 \cdot 10^{-3}$
20	$9,778 \cdot 10^{-2}$	$11,16 \cdot 10^{-3}$
25	$10,160 \cdot 10^{-2}$	$11,64 \cdot 10^{-3}$

V.4.3. Curbe de titrare conductometrică

Pentru titrările conductometrice se alcătuiesc grafice într-un sistem de coordonate rectangulare, notînd pe abscisă volumul soluției titrante, iar pe ordonată raportul $(1000 - a)/a$. În general, variația conductivității se exprimă grafic prin două drepte care se întretaie în punctul de echivalență, de obicei cu o precizie mai mică decît $\pm 1\%$.

De exemplu, la o soluție foarte diluată de HCl se adaugă treptat o soluție concentrată de NaOH, cu titrul cunoscut, care va reacționa cu soluția de acid conform reacției cunoscute:



$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = H_2O + Na^+ + Cl^-$$

în care H_2O este o combinație practic nedisociată.

Dacă volumul soluției în timpul titrării nu variază decît foarte puțin, concentrația totală a cationilor și anionilor nu se modifică.

La începutul titrării, înainte de a se adăuga NaOH, în soluția de analizat sînt mulți ioni H^+. În timpul titrării, ionii H^+, împreună cu ionii OH^- formează moleculele de apă foarte puțin disociate, rămînînd liberi o cantitate echivalentă de ioni Na^+ cu mobilitatea de 7 ori mai mică decît cea a ionilor H^+ (v. tabela 28). Conductivitatea scade pînă la punctul de echivalență, cînd ajunge la un minim. După punctul de echivalență, ionii OH^- rămîn în exces și astfel crește conductivitatea, deoarece mobilitatea ionilor OH^- este de 4 ori mai mare decît cea a ionilor Na^+. Variația conductibilității și implicit forma curbei de titrare (fig. 86, curba *1*) vor depinde numai de diferența mobilităților ionilor H^+ și Na^+.

La *titrarea unui acid tare cu o bază slabă*, conductivitatea scade repede pînă la p.e., după care, practic, rămîne constantă, deoarece baza slabă, puțin disociată, nu pune în libertate prea mulți ioni OH^- (fig. 86, curba *2*).

Tot așa, la *titrarea unui acid slab cu o bază tare* se va trasa curba *3* (fig. 86). De exemplu, acidul acetic puțin disociat, inițial are o conductibilitate slabă. La titrare se formează CH_3COONa care retrogradează disocierea CH_3COOH și conductibilitatea scade și mai mult. La un moment dat, conductivitatea ionilor de Na^+ și CH_3COO^- depășește conductivitatea acidului acetic, iar curba prezintă o creștere ușoară pînă la punctul de echivalență, după care creșterea este bruscă.

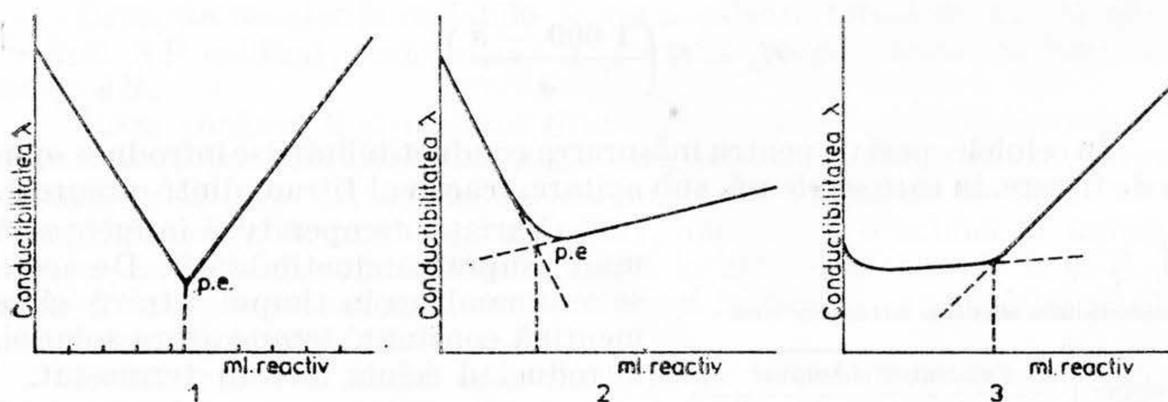
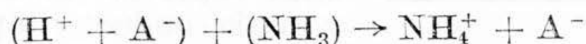


Fig. 86. — Curbe de titrare conductometrică: *1*. acid tare cu bază tare; *2*. acid tare cu bază slabă; *3*. acid slab cu bază tare.

În mod asemănător se explică înfățișarea curbei *titrării* conductometrice a *unui acid slab cu o bază slabă*.

Dacă se titrează conductometric un acid tare sau un acid foarte slab cu o bază slabă cum este amoniacul, au loc reacțiile:

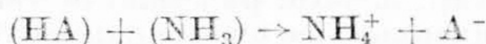
— pentru acidul tare:



$$(H^+ + A^-) + (NH_3) \rightarrow NH_4^+ + A^-$$

conductivitatea se micșorează (fig. 87, curba a);

— pentru acidul foarte slab :



$$(HA) + (NH_3) \rightarrow NH_4^+ + A^-$$

şi conductivitatea creşte.

După punctul de echivalenţă, pe lîngă faptul că sarea de amoniu formată în timpul titrării retrogradează disocierea excesului de NH_4OH,

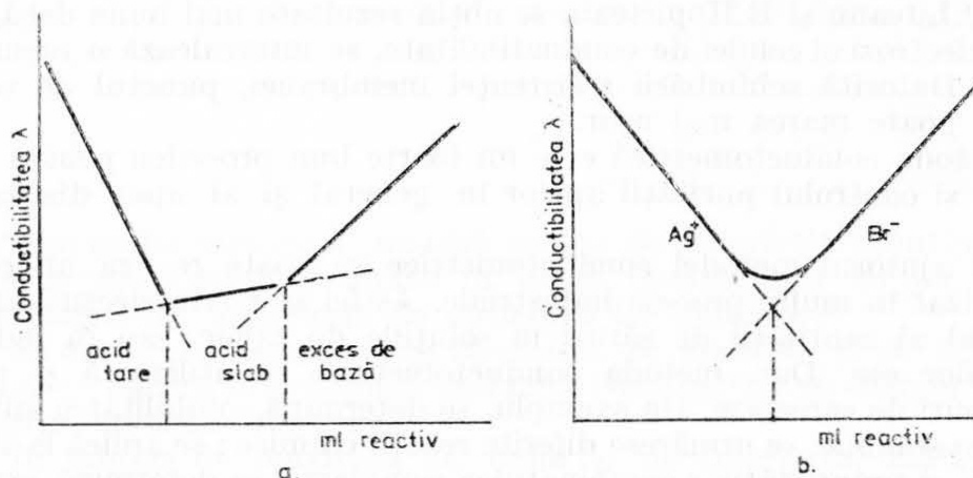


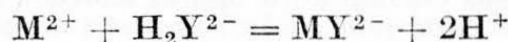
Fig. 87. — Curbe de titrare conductometrică : *a.* titrarea unui amestec de acid tare şi acid slab cu bază tare ; *b.* titrare prin reacţii de precipitare.

dar şi amoniacul adăugat este aproape în întregime sub formă de molecule dizolvate ca atare, în consecinţă conductivitatea nu mai variază.

În fig. 87, curba a, se reprezintă *titrarea unui amestec de acid tare şi acid slab cu o bază tare.* Pînă la prima intersecţie a dreptelor se neutralizează acidul tare ; a doua intersecţie corespunde neutralizării acidului slab, iar ultima ramură a curbei reprezintă conductibilitatea bazei tari în exces.

Dacă se titrează KBr cu $AgNO_3$, *reacţie de precipitare*, concentraţia ionilor K^+ rămîne neschimbată, în timp ce în locul ionilor de Br^-, mai mobili, apar ioni NO_3^- mai puţin mobili şi conductivitatea scade. După punctul de echivalenţă participă şi ionii Ag^+, iar conductivitatea soluţiei creşte (fig. 87, curba b).

Se poate folosi metoda conductometrică şi în *cazul titrărilor complexometrice*, cînd complexonatul format este stabil. Titrarea complexometrică are la bază reacţia :



$$M^{2+} + H_2Y^{2-} = MY^{2-} + 2H^+$$

Practic, se titrează soluţii mai diluate în prezenţa unui tampon potrivit, care leagă ionii H^+ rezultaţi în decursul titrării.

V.4.4. Aplicaţiile metodei conductometrice

Titrările conductometrice au multe aplicaţii dar, în general, sînt folosite pentru determinarea punctului de echivalenţă în reacţiile de neutralizare şi în reacţiile de precipitare, mai ales în cazul soluţiilor tulburi sau colorate, cînd nu se pot folosi alţi indicatori.

Titrantul se alege în așa fel ca să asigure o variație cît mai mare posibil a conductibilității în jurul punctului de echivalență.

La titrările conductometrice nu este indiferentă natura ionilor neparticipanți la reacția de titrare, deoarece variația conductibilității depinde de mobilitatea ionilor aflați în soluție.

Pe de altă parte, variația conductibilității este neînsemnată cînd titrarea se face în prezența unui mare exces de electrolit indiferent. În aceste cazuri trebuie să se ia măsuri speciale. De exemplu, după propunerea lui C.Liteanu și E.Hopîrtean, se obțin rezultate mai bune dacă, între cei doi electrozi ai celulei de conductibilitate, se intercalează o membrană ionitică. Datorită schimbării rezistenței membranei, punctul de echivalență se poate marca mai ușor.

Metoda conductometrică este un foarte bun procedeu pentru determinarea și controlul purității apelor în general și al apei distilate în special.

Cu ajutorul metodei conductometrice se poate realiza un control automatizat în multe procese industriale. Astfel se poate efectua un control rapid al cantității de săruri în soluțiile de zahăr, sau în industria coloranților etc. Dar, metoda conductometrică se utilizează și pentru alte scopuri de cercetare. De exemplu, se determină solubilitatea substanțelor greu solubile, se urmăresc diferite reacții chimice ; se aplică la studiul structurii și proprietăților combinațiilor complexe ; se determină constantele de disociere ale substanțelor etc.

V.5. Alte metode electrochimice

În afară de electrogravimetrie, potențiometrie și conductometrie, s-au inițiat și dezvoltat multe alte metode electrochimice. De exemplu :

Analiza culometrică constă în determinarea cantității de electricitate necesară desfășurării cantitative a unei reacții electrochimice. Se pot realiza astfel toate procedeele utilizate în volumetria obișnuită.

În *analiza amperometrică,* pentru indicarea p.e. se urmărește variația intensității curentului care trece prin sistem. Punctul de echivalență se determină grafic ținînd seamă de variația curentului limită în funcție de cantitatea de soluție titrantă adăugată.

Metoda polarografică, elaborată de J. Heyrovsky și colaboratori (1918 – 1922), este tot o metodă electrochimică. Prin studierea curbelor de potențial se pot deduce calitativ și cantitativ componentele depolarizante ale unei soluții care se electrolizează între un electrod picurător de mercur și un electrod cu suprafață mare nepolarizabil. Electroliza are loc sub acțiunea unui potențial uniform variabil aplicat.

S-au construit diferite aparate polarografice, în diferite variante ale acestei metode, printre care cităm : *metoda picăturii de mercur suspendată,* dată de W. Kemula și Z. Kublik (1957), cu care se pot determina cantități foarte mici de substanță într-o concentrație de 10^{-8} mol/l; *polarografia* sau *voltametria prin dizolvare anodică* (Stripping analysis) ; *polarografia oscilografică* (în curent alternativ) etc.

Pentru amănunte teoretice și practice a se vedea : J. Heyrovsky și J. Kuta ,,Tratat de polarografie'' ; L. Kékédy ,,Analiză fizico-chimică'' ; Al. Duca ,,Chimia analitică generală'' ; G. Charlot și D. Bézier ,,Analyse quantitative minérale'' ș.a.

VI. Metode optice de analiză

Se cunosc multe metode de analiză bazate pe proprietăţile optice ale substanţelor, proprietăţi rezultate în urma interacţiunii lor cu radiaţiile electromagnetice în funcţie de structura lor chimică.

Se deosebesc *metode optice de emisie, de absorbţie şi de difuzie*, depinzînd de natura interacţiunii sistemului de analizat cu energia excitantă în diferite domenii spectrale.

În funcţie de lungimea de undă şi de frecvenţă, radiaţiile electromagnetice au fost împărţite în mai multe regiuni spectrale : radiaţii γ, radiaţii X ; în domeniul optic : radiaţii ultraviolete, vizibile, infraroşu apropiat şi îndepărtat ; frecvenţe radio : microunde, ultrascurte, scurte, medii şi lungi. În tabela 30 sînt redate cîteva lungimi de undă şi energii pentru diferite domenii spectrale. Proprietăţile optice ale substanţelor pot fi observate vizual sau instrumental.

Tabela 30

Lungimi de undă şi energii pentru diferite regiuni spectrale

Regiunea spectrală	în Å	E în kcal/mol (eV)
UV îndepărtat (de vid)	1000	2860 (24 eV)
UV îndepărtat	1500	193
UV apropiat	2000	140
Limita UV-vizibil	4000	71
Galben	5700	50
Limita roşu-vizibil	8000	35,8
IR apropiat	100 Å = 1 μ	28,6 (1,24 eV)
IR îndepărtat	100 μ	2,86 (0,124 eV)
Microunde	1000 μ = 1 cm	0,0286

VI.1. Metode optice de emisie (spectrofotometria de emisie) calitative şi cantitative

Studiază spectrele de emisie ale substanţelor solide aduse în stare de vapori la temperaturi înalte, într-un arc voltaic, scînteie sau flacără. Determinările cantitative se fac după intensitatea liniilor principale înregistrate şi măsurate fotoelectric. Cu un spectrometru (quantometru) se observă direct spectrul şi cu un multiplicator electronic se înregistrează automat citirile făcute.

Fotometria de flacără (FF). Atomii aflați în stare fundamentală prin absorbție de căldură devin mai activi și instabili. La trecerea lor din starea excitată înapoi la starea fundamentală eliberează energia absorbită sub formă de emisie luminoasă cu lungime de undă caracteristică. Aceasta este, în esență, teoria clasică a emisiei de flacără sau de arc.

Cînd soluția unei sări este pulverizată într-o flacără fierbinte (de hidrogen, de acetilenă sau de propan amestecate cu aer sau cu oxigen), au loc o serie de procese în fiecare picătură. Mai întii se evaporă apa din jurul moleculelor, care se volatilizează și rămîn ca atare în stare gazoasă, sau, eventual, se disociază în atomi liberi. Acești atomi în parte se pot ioniza și în parte pot să reacționeze cu alți componenți ai flăcării, cum ar fi grupele OH libere. Astfel, în flacără se află un amestec de molecule, atomi și ioni.

Spectrul atomilor și ionilor excitați într-o flacără este format din linii de emisie, relativ puține. Moleculele produc o bandă de emisie largă, de mai mică intensitate, în care se suprapun liniile de emisie mai înguste ale elementelor individuale. De exemplu, spectrele de emisie ale atomilor Na, K și Ca (fig. 88). Benzile individuale se pot acoperi parțial.

Schema de principiu a unui fotometru de flacără este redată în fig. 89. Sistemul optic separă monocromatic lungimile de undă selectate. În

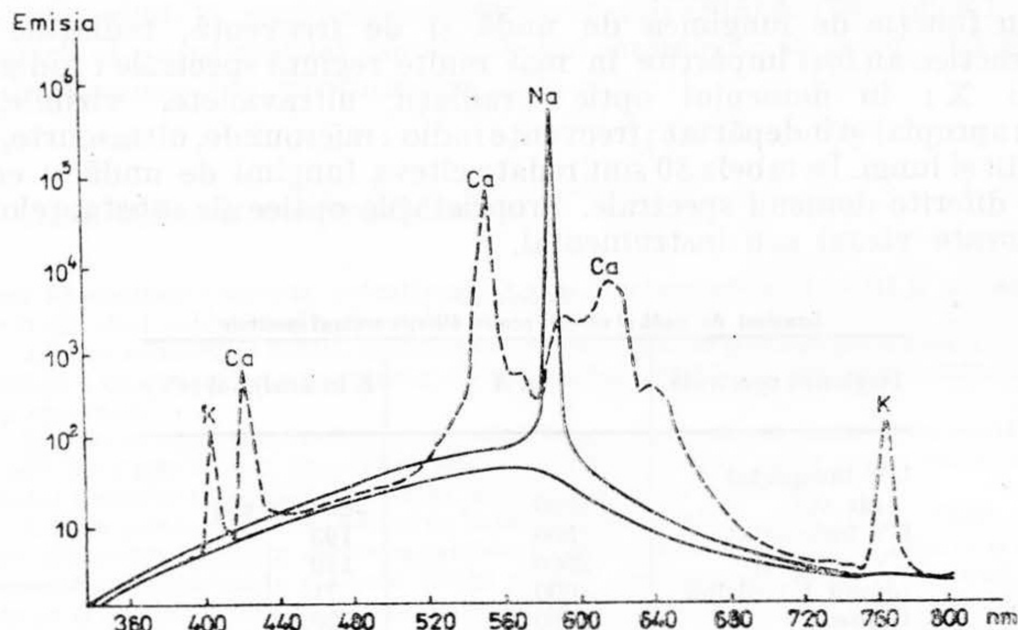


Fig. 88. — Spectrele de emisie ale Na, K și Ca.

locul monocromatorului, care dispersează lumina emisă, se pot utiliza o serie de filtre optice, din care fiecare poate să izoleze o radiație caracteristică a elementului de dozat. Intensitatea luminoasă a radiației alese este determinată cu ajutorul celulei fotoelectrice.

Puterea radiației caracteristică unui element este proporțională cu concentrația cationului care emite la o lungime de undă dată, în absența interferențelor cu alți componenți ai probei. De exemplu, la analiza apelor naturale ce pot conține Na, K, Ca, Mg, la determinarea unui element interferează toate celelalte trei. Experimental, cu ajutorul filtrelor de sticlă sau cu un monocromator, se selectează o lungime de undă la care interferențele cu alți componenți ai flăcării să fie minime.

La concentrații mari, toate elementele emit benzi largi. De aceea se alege o concentrație potrivită cu care să se obțină o distribuție spectrală omogenă

din care să se izoleze, pe cît e posibil, o linie monocromatică caracteristică elementului. Eventual se face în prealabil o separare chimică.

Prezența unor elemente însoțitoare (cationi, anioni) modifică intensitatea liniilor. Interferența cationică depinde de mărimea ionizației. Aceste surse de erori pot fi eliminate prin adăugarea unei soluții concentrate în raport cu toate elementele însoțitoare, constituind un *tampon de radiație*. Variația concentrațiilor acestor elemente în probă va fi neglijabilă față de cantitatea adăugată ca tampon și nu se vor mai produce oscilații. De exemplu, la determinarea sodiului, se adaugă la fiecare 25 ml din probă, cîte 1 ml dintr-o soluție saturată de KCl ($CaCl_2$ și $MgCl_2$).

Interferențele anionice pot fi eliminate prin utilizarea unei flăcări mai calde și prin adăugarea în exces a anionului care interferează.

Alegerea condițiilor optime pentru măsurători depinde de tipul fotometrului de flacără și trebuie urmată foarte riguros procedura experimentală indicată prin instrucțiunile ce însoțesc aparatul.

Prin aplicarea *metodei soluțiilor etalon* se poate urmări precizia măsurătorilor. Metoda constă în pulverizarea consecutivă în flacăra arzătorului,

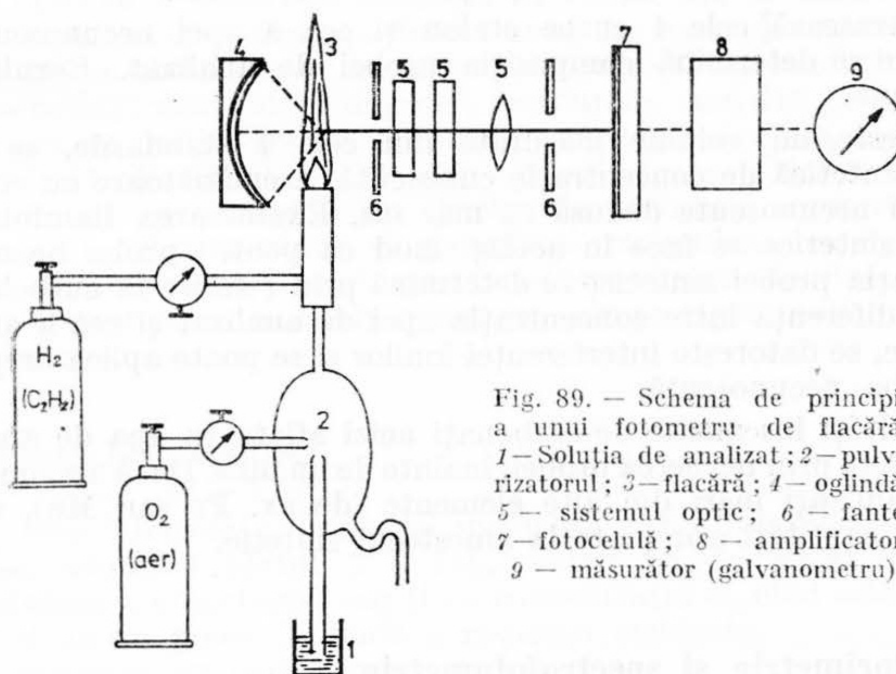


Fig. 89. — Schema de principiu a unui fotometru de flacără: *1* — Soluția de analizat; *2* — pulverizatorul; *3* — flacără; *4* — oglindă; *5* — sistemul optic; *6* — fante; *7* — fotocelulă; *8* — amplificator; *9* — măsurător (galvanometru).

a soluției de analizat și a soluției etalon. În *metoda adaosurilor*, la soluția de fotometrat se adaugă o cantitate cunoscută din elementul de determinat (etalon intern).În aceste condiții se pot sesiza, de exemplu, diferențe de 1—2 ppm de Na și K sau 3—4 ppm de Ca.

Teoretic este posibil să se determine o serie mare de elemente, dar fotometria de flacără se aplică mai ales pentru dozarea metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase din ape naturale, sucuri vegetale și animale, din sol etc. Tehnica poate fi extinsă și la soluții neapoase, de exemplu pentru dozarea Li, Ca, Sr, Ba din produsele petroliere, pentru diluare folosindu-se un amestec de volume egale de benzen și alcool izopropilic. Metoda foto-

metriei de flacără este rapidă mai ales pentru determinările în serie. Dăm ca exemplu practic :

Analiza apelor naturale care conţin obişnuit Na, K, Ca şi Mg. În acest scop se prepară mai întîi soluţii etalon pentru toate aceste elemente, folosind soluţii standard de NaCl, KCl, $MgSO_4$ şi $CaSO_4$, de concentraţie de 100 ppm din metalul respectiv. La toate operaţiile pentru păstrarea şi manipularea apei distilate şi a soluţiilor standard se folosesc vase de polietilenă scrupulos curăţate.

Pentru toate cele 4 standarde se prepară serii etalon conţinînd 75, 50, 25, 10, 5 şi 1 ppm din elementul metalic respectiv. Se ajustează pe rînd lungimile de undă pe scala flamfotometrului pentru fiecare din cele 4 elemente : Na (λ = 589 mμ), K(λ = 767 mμ), Ca (λ = 556 mμ) şi Mg (λ = 371 mμ). De fiecare dată, se introduce mai întîi în pulverizator puţină soluţie de concentraţie 100 ppm din elementul respectiv. Se aprinde flacăra, respectînd instrucţiunile ce însoţesc aparatul şi se citeşte indicaţia fotometrului. Se ajustează lungimea de undă pentru a obţine maximul de precizie. Se repetă la fel cu fiecare din celelalte soluţii etalon şi cu apă distilată cu probă albă, lăsînd deschiderea fantei şi lungimea de undă nemodificate. Tot aşa pentru fiecare element considerat. La fiecare măsurare se spală pulverizatorul cu apă distilată şi soluţia etalon respectivă şi la urmă se face o determinare pe proba necunoscută.

Se trasează cele 4 curbe etalon şi cea a apei necunoscute. Prin comparare se determină compoziţia probei de analizat. Rezultatele se dau în ppm.

Amestecînd volume măsurate din cele 4 standarde, se prepară o probă sintetică de concentraţie cunoscută, asemănătoare cu concentraţia probei necunoscute dedusă ca mai sus. Examinarea flamfotometrică a probei sintetice se face în acelaşi mod ca pentru proba necunoscută. Concentraţia probei sintetice se determină prin referire la curbele etalon. Oarecare diferenţă între concentraţia apei de analizat şi cea a amestecului sintetic, se datoreşte interferenţei ionilor şi se poate aplica drept corecţie la proba necunoscută.

Cantităţi însemnate de carbonaţi acizi aflate în apa de analizat se pot îndepărta prin fierberea probei, înainte de analiză. Dacă apa de analizat conţine cantităţi mari din alte elemente (de ex. Fe sau Mn), se poate adăuga în cantităţi apropiate la amestecul sintetic.

VI.2. Colorimetrie şi spectrofotometrie

VI.2.1. Noţiuni generale

Cînd un fascicul de energie radiantă (I_0) este transmis printr-un corp solid sau o soluţie, intensitatea acestei radiaţii scade datorită reflexiei (I_r) iş absorbţiei (I_a), restul fiind transmisă (I_t). Prin urmare :

$$I_0 = I_r + I_a + I_t.$$

Cînd I_r este neglijabil, avem :

$$I_0 = I_a + I_t, \text{ de unde } I_t = I_0 - I_a \text{ sau } I_a = I_0 - I_t.$$

Dacă mediul străbătut de fasciculul luminos este transparent și limpede, intensitatea radiației incidente slăbește, în primul rînd, datorită absorbției energiei radiante de către moleculele sau atomii substanței străbătute.

Substanțele absorb numai anumite radiații din domeniul spectral UV, V sau IR. Cînd substanța absoarbe radiații din domeniul vizibil apare colorată în culoarea complementară (v. tabela 31).

Tabela nr. 31

Culorile din regiunea spectrală vizibilă

Regiunea în nm	Culoarea	Culoarea complementară
625–750	roșie	verde-albastră
590–625	oranj	albastră-verde
575–590	galbenă	albastră
560–575	galben-verde	violetă
500–560	verde	purpură
490–500	verde-albastră	roșie
480–490	albastră-verde	oranj
450–480	albastră	galbenă
400–450	violetă	galben-verde

Se observă o absorbție selectivă în vizibil sau în ultraviolet cînd substanțele prezintă deficiență de electroni. De exemplu, atomii elementelor care au un nivel interior de electroni incomplet, dar cu nivelul exterior stabil (un octet); substanțele organice nesaturate, cum sînt cele cu o dublă legătură sau cu duble legături conjugate sau cu alte grupări de atomi cromofore ($C=O$, $N=O$, $C=N$, $C=S$, $-N=N-$ etc.), cicluri aromatice, heterociclice etc. Substanțele au spectre de absorbție caracteristice datorită naturii substituenților și geometriei moleculare, care deplasează lungimile de undă absorbite și modifică intensitatea maximă, rezultînd deplasări batocromice sau hipsocromice, efecte hipercromice sau hipocromice etc.

VI.2.2. Legea Lambert-Beer

Dacă I_0 este intensitatea radiației incidente, iar I intensitatea radiației transmise, atunci raportul $T = I/I_0$, numit *transmitanță*, depinde de natura sbstanței absorbante sau și de concentrația ei, cînd este în soluție, precum și de lungimea de undă a radiației incidente.

Logaritmul inversului transmitanței

$$\lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} = A$$

se numește ***absorbanță***, A, sau ***densitate optică***, D, sau ***extincție***, E. ***Coeficientul de extincție***, notat K, este absorbanța unui strat de 1 cm (unitatea de grosime a stratului străbătut, măsurat în cm). Dacă l este grosimea stratului, rezultă :

$$K = \frac{A}{l} \quad \text{sau} \quad A = K \cdot l = \lg \frac{I_0}{I}$$

sau încă $I = I_0 \cdot 10^{-Kl}$.

Din această relație se deduce că intensitatea luminii care trece printr-o substanță, descrește în progresie geometrică cînd grosimea stratului absorbant crește în progresie aritmetică. Aceasta este legea lui Bouguer-Lambert. Ulterior, A. Beer a stabilit că : intensitatea luminii transmisă printr-o soluție colorată depinde de concentrația soluției și de intensitatea radiației pătrunse prin ea, corespunzînd relației :

$$\lg \frac{I_0}{I} = K \cdot c,$$

în care I_0 și I au semnificațiile de mai sus, c este concentrația soluției, iar K o constantă care depinde de natura substanței analizate și de lungimea de undă a radiației.

Cunoscînd că *absorbanța* (extincția) este A iar *absorbtivitatea* sau *coeficientul de extincție* a raportat la unitatea de concentrație (1 g/100 ml)

$$a = \frac{A}{l \cdot c},$$

în care l, dat în centimetri, este grosimea stratului prin care pătrunde radiația, atunci combinarea celor două legi constituie legea Lambert-Beer, exprimată prin relația

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = a \cdot l \cdot c,$$

deci, extincția (absorbanța) este proporțională cu produsul dintre absorbtivitate (coeficientul de extincție a), grosimea stratului străbătut l și concentrația soluției c.

Dacă absorbtivitatea se referă la 1 mol/l sau 1 ion g/l, notate c_m, avem *coeficientul molar de extincție*, notat în mod obișnuit cu ε și redat prin relația :

$$\varepsilon = \frac{A}{c_m \cdot l}.$$

Deoarece coeficientul de extincție a variază cu lungimea de undă a radiației, legea Lambert-Beer se aplică riguros numai pentru lumină monocromatică.

Densitatea optică sau extincția unui mediu este influențată de temperatură, deoarece variază volumul, implicit concentrația soluției sau se modifică echilibrul de disociere.

VI.2.3. Abateri de la legea Lambert-Beer

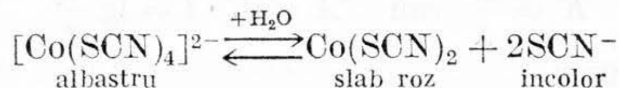
În afară de temperatură și de cazul cînd lumina nu este monocromatică abaterile de la legea Lambert-Beer sînt determinate și de alți factori, cum sînt :

— prezența unor electroliți străini ;

— ordinea de adăugare a reactivilor și concentrația lor ;

— formarea combinațiilor complexe cînd se mărește concentrația, schimbîndu-se în același timp și culoarea soluției cu altă absorbție ;

— la diluare se descompune complexul format și soluția se decolorează. De exemplu :



$$\underset{\text{albastru}}{[Co(SCN)_4]^{2-}} \xrightleftharpoons{+H_2O} \underset{\text{slab roz}}{Co(SCN)_2} + \underset{\text{incolor}}{2SCN^-}$$

Acest efect este cu atît mai accentuat cu cît complexul este mai puțin stabil. De exemplu, complexul Fe^{II}-*o*-fenantrolină este foarte stabil, în timp ce complexul Fe^{3+} cu SCN^- este puțin stabil, sensibil la diluare.

Cu timpul, în mod frecvent, intensitatea culorii se mărește, apoi se menține constantă, datorită faptului că reacția progresează cu viteză mică. Intensitatea culorii poate să descrească în timp, datorită altor reacții ce se petrec în soluție : combinarea cu alte molecule prezente ; polimerizare, cînd monomerul are un coeficient de absorbție diferit de cel al polimerului ; gradul de disociere sau de solvatare ; variația indicelui de refracție cu concentrația etc.

VI.3. Metode colorimetrice

În colorimetrie nu se determină extincția, ci se compară numai culorile pe cale vizuală (colorimetrie vizuală) sau fotoelectric (fotometrie sau fotocolorimetrie). Practic se utilizează o soluție de comparație, adică o soluție de concentrație cunoscută, c_1, a substanței de dozat cu soluția de concentrație necunoscută c_2. Determinările se fac variind grosimea stratului din soluția de concentrație necunoscută, pînă la egalizarea intensității luminii transmisă prin cele două soluții. La egalizarea intensităților luminii transmise, straturile celor două soluții vor fi diferite, dar vor avea aceeași absorbanță. Deci putem scrie :

$$A_1 = ac_1l_1 = A_2 = ac_2l_2,$$

de unde

$$c_2 = \frac{c_1l_1}{l_2},$$

adică la egalizarea absorbanțelor, grosimea stratului de soluție este invers proporțională cu concentrația corespunzătoare. Aceasta este legea de bază a colorimetriei pentru determinarea concentrațiilor.

Legea Lambert-Beer este valabilă în general dacă $c_1/c_2 \leqslant 1/10$ și valabilitatea legii se verifică făcînd mai multe determinări, menținînd c_1l_1 constant și variind concentrația c_2. Dacă legea este valabilă atunci, prin reprezentare grafică a lui c_2 în funcție de $1/l_2$, se obține o dreaptă.

VI.3.1. Modul de lucru

În practică se aplică mai multe procedee de lucru (metode colorimetrice), din care vom descrie succint următoarele.

VI.3.1.1. Metoda egalizării intensității culorii. Este folosită cel mai frecvent și se poate realiza cu ochiul liber, dar mai exact cu ajutorul aparatelor numite *colorimetre*. Cel mai obișnuit aparat este *colorimetrul cu imersiune* tip Dubosq (v. schema, fig. 90).

Soluția de concentrație cunoscută, c_1, se aduce într-o cuvă a aparatului (*1*) și soluția de analizat, c_2, în cea de a doua cuvă (*2*). În soluții se introduce cîte o baghetă de imersiune (*3* și *4*) fixe. Printr-un sistem de

prisme (*5* și *6*), cele două fascicule de raze luminoase care străbat soluțiile și baghetele de imersiune, observate prin ocular (*7* și *8*), apar ca două cîmpuri luminoase de intensitate diferită, despărțite printr-o linie dreaptă. Lumina de zi sau artificială este reflectată de o oglindă albă (*9*). Pentru determinare, cuva cu soluția de concentrație cunoscută se menține fix la o înălțime aleasă și se manevrează cuva cu soluția de analizat, cu ajutorul unui tambur neschițat în fig. 90, pînă la egalizarea intensității celor două părți ale cîmpului luminat, cînd linia de despărțire dispare. Variația înălțimilor celor două soluții h_1 și h_2 se citește pe o scară gradată fixată la aparat. La egalarea cîmpului luminos, înălțimile celor două straturi de soluție, c_1 și c_2, sînt diferite. Concentrația soluției de analizat se calculează cu ajutorul relației :

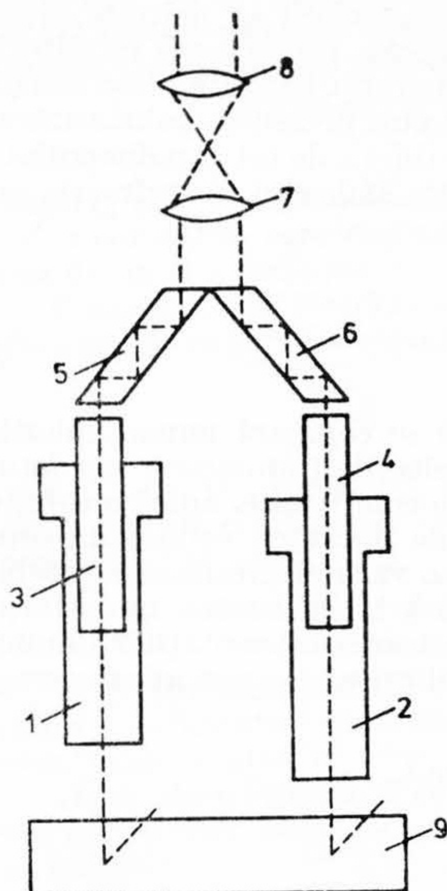


Fig. 90. — Schema colorimetrului Dubosq.

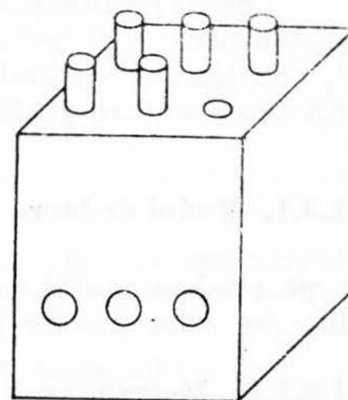
$$c_2 = \frac{c_1 h_1}{h_2}.$$

Există și colorimetre mai simple, cum este *colorimetrul Wolff*, format din doi cilindri gradați cu robinete pentru scurgerea soluției colorate, servind la egalizarea intensității culorii.

VI.3.1.2. Metoda seriilor etalon. Prin acest procedeu, intensitatea culorii soluției de analizat se compară cu intensitățile culorilor unor soluții de concentrație cunoscută, formînd o serie crescîndă, avînd aceeași înlțime a stratului absorbant. Se utilizează eprubete de sticlă incoloră de același diametru, introduse într-un comparator (fig. 91) și privite lateral.

Comparatorul este prevăzut cu 4, 6 sau 9 găuri (tuburi) verticale, așezate pe două rînduri, avînd 2 sau 3 găuri orizontale care le străbate pe cele verticale. În găurile verticale se introduc eprubetele, iar prin cele orizontale se privește, îndreptînd comparatorul spre lumină.

Eprubetele Nessler, cu fund plat, utilizate în special pentru dozarea amoniacului, se umplu cu soluție și reactiv pînă la aceeași înălțime și se privesc de sus în jos, pe fond alb.


Fig. 91. — Comparator Walpole.

VI.3.1.3. Titrare colorimetrică. Un volum determinat din soluția de analizat se introduce într-un cilindru (gradat), iar în alt cilindru identic, un volum egal de apă distilată. În cei doi cilindri se adaugă volume egale din soluția de reactiv. În cilindrul cu apă și reactiv se adaugă, dintr-o biuretă, o soluție de concentrație cunoscută

din substanța care se analizează, pînă ce soluțiile din cei doi cilindri au aceeași intensitate de culoare.

Dacă V este volumul inițial al soluțiilor din cilindri, T titrul soluției etalon (de concentrație cunoscută) și v volumul soluției etalon adăugată apei, atunci concentrația necunoscută se calculează astfel :

$$c = \frac{v \cdot T}{V}.$$

Există și alte variante de lucru.

VI.4. Metode fotometrice și spectrofotometrice

Metodele fotometrice se bazează pe măsurarea valorii absolute a absorbției, iar concentrația soluției necunoscute se calculează cu ajutorul relației :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

care exprimă legea de bază a spectroscopiei de absorbție.

În spectrofotometrie măsurătorile se efectuează cu lumină monocromatică într-un domeniu spectral îngust, cu condiția menținerii valabilității legii lui Lambert-Beer.

Radiația dorită se poate izola și cu filtre de absorbție confecționate din sticlă, gelatină sau soluții colorate, care lasă să treacă o bandă îngustă de lungimi de undă (30—40 nm). Cu ajutorul unui monocromator se pot izola benzi și mai înguste, formate din radiații de puritate spectrală.

Ca surse de lumină se folosesc lămpi electrice cu incandescență, lămpi cu descărcări în hidrogen sau vapori de mercur.

Există aparate de diferite tehnici, care au o gamă mai mare sau mai mică de filtre. De exemplu, *fotometrul Pulfrich* are nouă filtre de lumină cuprinse între lungimile de undă de 428 și 750 nm.

La spectrofotometre, radiația selectată de monocromator trece prin soluția de cercetat, apoi la o celulă fotoelectrică și intensitatea ei se compară cu intensitatea radiației care trece în aceleași condiții prin cuva cu dizolvant curat, eventual conținînd și reactivul.

Din spectrul de absorbție a substanței de analizat, care se poate determina punct cu punct, se alege lungimea de undă corespunzînd absorbției maxime și care se utilizează la deteminările spectrofotometrice. Există spectrofotometre cu înregistrare automată.

Domeniul spectral utilizat fiind îngust, dozările analitice se efectuează pe baza unei curbe de etalonare pentru componentul respectiv. Există și alte metode.

VI.4.1. Trasarea curbei etalon

Curba de etalonare se construiește în modul următor : în 8—10 balonașe cotate de aceeași capacitate (10 ... 100 ml), se măsoară 1,2,3, ... ml din soluția cu concentrație cunoscută în componentul de dozat. Măsurătorile se fac cît mai precis posibil cu o microbiuretă. Se adaugă în fiecare balonaș reactivii necesari în aceeași proporție ca la determinarea probei de analizat. Se completează cu solventul respectiv pînă la marcă, se omogenizează, se așteaptă timpul cerut de metodă și soluțiile colorate se introduc succesiv în cuve uscate. Se determină pe rînd extincțiile în compara-

ție cu dizolvantul curat sau care conține și reactivii folosiți, dar fără componentul de dozat. Se construiește grafic curba etalon, marcînd pe abscisă mililitrii de soluție cu concentrație cunoscută pentru fiecare balonaș, iar pe ordonată extincțiile corespunzătoare citite la aparat. Din punctele marcate pe cele două coordonate se trasează paralele la cele două axe. Se unesc punctele rezultate la intersecția paralelelor și se obține astfel *curba etalon*. Dacă legea Lambert-Beer se verifică, curba este o dreaptă formînd un anumit unghi cu abscisa. Dacă legea se verifică numai între anumite limite de concentrație, atunci curba prezintă un sector de dreaptă numai între acele limite. În acest caz, soluțiile de analizat se diluează pentru a corespunde acestor limite.

Practic se determină extincția soluției de analizat, în comparație cu a dizolvantului curat, în aceleași condiții în care a fost trasată curba etalon. Din punctul corespunzător extincției pe ordonata curbei etalon, se duce o paralelă la axa abscisei pînă la întretăierea cu curba etalon și, din acest punct se coboară o perpendiculară pe abscisă unde se citește concentrația corespunzătoare.

VI.4.2. Aplicațiile metodelor optice de analiză

Cu ajutorul metodelor colorimetrice sau spectrofotometrice, în domeniul spectral vizibil și ultraviolet, se pot determina concentrațiile soluțiilor conținînd substanțe anorganice, simple sau complexe, sau substanțe organice.

Pentru elaborarea unei metode colorimetrice este necesar un studiu preliminar privind aspectul chimic al reacției de culoare și aspectul fizic al determinării.

Studiul aspectului chimic constă din : alegerea reactivului, a solventului, stoechiometria și viteza de formare a culorii, succesiunea adăugării reactivilor, stabilitatea în timp a compusului colorat, efectul pH-ului și al ionilor străini, cum se comportă la lumină, la agenții atmosferici și la variația temperaturii etc.

Studiul aspectului fizic constă din : înregistrarea spectrului substanței colorate, alegerea lungimii de undă, a filtrului corespunzător și metoda de măsurare.

Metoda colorimetrică a seriilor de soluții etalon pentru comparare și metoda titrării colorimetrice nu necesită aplicarea legii fundamentale a colorimetriei.

Datorită sensibilității, selectivității și rapidității, metodele spectrometrice sînt mult utilizate mai ales în microanaliză. Prin alegerea potrivită a reactivului și a lungimii de undă se mărește sensibilitatea și selectivitatea acestor metode, putîndu-se realiza o precizie atingînd 0,2%. În anumite condiții, cu ajutorul metodelor spectrofotometrice se poate rezolva determinarea a doi sau a mai multor componenți, fără separare.

Pentru aplicarea colorimetriei și spectrofotometriei în analiza chimică, trebuie observate anumite reguli care rezultă din cele arătate mai înainte :

Culoarea rezultată prin reacția aleasă trebuie să fie specifică pentru substanța de analizat ; intensitatea culorii să fie proporțională cu concentrația și să nu varieze mult în funcție de mediu sau de cantitatea de reactivi adăugați ; culoarea să fie stabilă un timp cît mai îndelungat,

după ce a atins maximul de intensitate, să nu se modifice la variația temperaturii etc. Dacă se produc unele variații, atunci toate mărimile menționate trebuie să fie strict standardizate.

Vom da ca exemplu concret *determinarea colorimetrică a vanadiului*. Sub acțiunea acidului fosforic (1 : 3) și a wolframatului de sodiu (0,5 m), vanadiul formează acidul fosfovanadato-wolframic de culoare galbenă — galbenă-brună. Culoarea este stabilă 24 de ore. Se procedează astfel : La soluția ce conține 0,02—2 mg vanadiu în 45 ml acid sulfuric (0,5 n) se adaugă 1 ml acid fosforic și 0,5 ml wolframat de sodiu. Se fierbe, se răcește și se completează volumul la 50 ml (balonaș cotat). Colorimetrarea se face la 400 nm lungime de undă, față de o soluție etalon. Soluția etalon se prepară cîntărind 0,1785 g V_2O_5, obținut prin calcinarea vanadatului de amoniu la 500—550°. Oxidul de vanadiu se dizolvă în puțină soluție de NaOH, se neutralizează cu acid sulfuric și se diluează la un litru. Această soluție, cu care se trasează curba etalon, conține 0,1 mg V/ml.

Trebuie evitată prezența ionilor K^+, NH_4^+, Sn, Ti, Zn, Bi, Sb, cu care reactivul precipită, și ionii colorați. Nu jenează ionii bivalenți incolori.

La analiza unui silicat, oxizii calcinați și cîntăriți se dezagregă cu Na_2CO_3, se extrag cu apă și se filtrează. Filtratul alcalin care conține Na_3VO_4 se neutralizează și se prelucrează ca mai sus.

Prin metoda etaloanelor se poate *determina colorimetric pH-ul* soluțiilor apoase, astfel :

Mai întîi se determină aproximativ pH-ul soluției de analizat cu ajutorul unui indicator universal. Se caută în tabele (v.p. 160) indicatorul care cuprinde acest pH în domeniul său de viraj, precum și soluțiile tampon care trebuie preparate, formînd o serie cu pH crescînd cu cîte 0,2 unități. În 10—12 eprubete identice se introduc cîte 10 ml din aceste soluții tampon și în fiecare eprubetă se adaugă cîte 0,2 ml din soluția indicatorului ales. Tot 0,2 ml indicator se adaugă și la 10 ml din soluția de analizat și se compară cu care etalon corespunde culoarea. Acela este pH-ul soluției. Observarea se face cu ajutorul comparatorului (fig. 91), așezîndu-se în fața fiecărei soluții etalon o eprubetă cu soluția necunoscută, fără indicator, iar la proba necunoscută care are indicator, o eprubetă cu apă distilată. În acest mod se face compararea.

Metodele optice de analiză se pot utiliza și pentru alte aplicații, cum sînt : studiul echilibrelor în sisteme omogene și determinarea constantelor de echilibru; determinarea raportului de combinare și a formulei complecșilor ; studii cinetice pe cale spectrofotometrică etc.

În tabela 32 sînt rezumate cîteva din condițiile de dozare fotometrică a unor ioni, folosind diferiți reactivi anorganici și organici, care dau produși colorați solubili. Solvenții neapoși, nemiscibili cu apa, indicați, servesc pentru extracția compușilor colorați și colorimetrarea lor în acești solvenți.

VI.5. Spectroscopie de absorbție atomică (SAA)

Metoda spectroscopiei de absorbție atomică este întrutotul analogă spectroscopiei de absorbție a soluțiilor, deosebindu-se doar prin aceea că proba este în stare de vapori generați și întreținuți în flacără. Spre deosebire de fotometria în flacără, spectroscopia de absorbție atomică pre-

Tabela 32

Determinări fotocolorimetrice a diferiţi ioni care formează compuşi coloraţi cu unii reactivi anorganici şi organici

Reactivul	Solventul	pH (aciditate)	λ max	Ionii de dozat
Coloraţia ionului de dozat	apă	9	370(456)	CrO_4^{2-} galben
	,,	H_2SO_4(0,9m)	455(545)	$Cr_2O_7^{2-}$ galben-portocaliu
	,,	1	525	MnO_4^- violet (Mn^{2+} după oxidare)
	,,	H_2SO_4 (1n)	320	Ce^{4+} galben
	cloroform	—	500	I_2 galben-brun
Amoniac	apă	NH_3 (1,5n)	582	Ni^{2+} albastru
	,,	NH_3 (3n)	620	Cu^{2+} albastru
Apă oxigenată H_2O_2 0,3 %	apă	H_2SO_4 (1,8n)	410–430	Ti^{4+} galben-portocaliu
	,,	H_2SO_4 (1,5n)	400	V^{5+} portocaliu
	H_2SO_4 conc.	—	365	Nb^{5+} (U^{6+})
Iodură de potasiu	**apă**	**ac. hipofosforos (30 %)**	**460**	**Bi^{3+} galben-portocaliu**
	apă (benzen)	**H_2SO_4(2,4–3,8n)**	**425**	**Sb^{3+} galben**
	—	—	—	**Pd^{2+}, Pt^{4+}, Tl^{3+}**
NH_4SCN	**alcool izoamilic**	**HCl (0,6n)**	**470(520)**	**Mo^{5+} roşu-portocaliu**
	—	—	—	Nb^{5+}, W^{6+}, U^{6+}
Piridină + NH_4SCN	**cloroform**	**slab acid**	**415**	**Cu^{2+} verde**
Piridină + Cu^{2+}	**brombenzen**	—	**415**	**SCN albastru-verde**
Aluminon	**apă**	**4,5**	**525**	**Al^{3+} lac roşu** (Be^{2+})
Complexon III (EDTA)	**apă**	**4...9**	**în UV**	**Bi^{3+}, Pd^{2+} incolori**
	,,	**4...7**	**580–750**	**Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}**
Dimetilglioximă	**cloroform**	Soluţie amoniacală	375(465)	**Ni^{2+} roşie (Pd^{2+}, Fe^{3+})**
α, α'-Dipiridil	apă	3,5	480–520	Fe^{2+} roşu
Ac. salicilic	apă	**2,6–2,8**	520	**Fe^{3+} violet (Ti^{4+}, V^{5+} etc.)**
α-Nitrozo-β-naftol	**cloroform**	**4–5,5**	**416**	**Co^{2+} roşie (Fe^{2+},Fe^{3+})**
Oxichinolină	**cloroform**	**2...14**	**380...550**	**Mg^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Tl^{3+}, Ni^{2+} Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} etc.**
Dietilditiocarbamat de etil	cloroform	0...10	340...650	Cu^{2+}, Hg^{2+}, $Fe^{2+(3+)}$ Co^{2+}, UO_2^{2+}
	tetraclorură de carbon	2...11	340...505	Ag^+, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Te^{4+}, V^{5+} etc.
Ditizonă	cloroform	—	—	Hg^{2+}, Tl^+, Ni^{2+}
	tetraclorură de carbon	—	—	Ag^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Pd^{2+}, Bi^{3+}, In^{3+}, Pb^{2+}

zintă o sensibilitate și o aplicabilitate mult mărită, prin faptul că angajează atomii volatilizați în flacără.

În aceste condiții, atomii substanței de cercetat sînt excitați prin energia unei surse de radiație avînd o frecvență egală cu frecvența liniei de rezonanță a atomilor respectivi. Această frecvență este absorbită și, ca urmare, intensitatea radiației care străbate flacăra este micșorată. Intensitatea radiației absorbită este proporțională cu numărul atomilor prezenți în flacără și cu grosimea stratului absorbant, independentă de temperatura flăcării și de energia de excitație a atomilor.

Fenomenul se manifestă conform legii fotometriei de absorbție, adică : $A = K \cdot \lambda \cdot c$.

Prin urmare, absorbanța A este proporțională cu lungimea optică absorbantă λ și cu concentrația atomilor liberi în flacără, c. Constanta de proporționalitate include coeficientul specific de absorbție (corespunzător coeficientului molar de extincție la soluții). Sensibilitatea metodei poate fi mărită sau micșorată prin numărul atomilor absorbanți în parcursul optic util. S-au construit diferite tipuri de aparate care au posibilitate de a selecționa lungimile de undă după natura atomilor.

Aparatura (fig. 92) este formată dintr-o sursă de radiații cu flux dirijat, cum sînt *lămpile catodice* (fig. 93) formate dintr-un catod gol

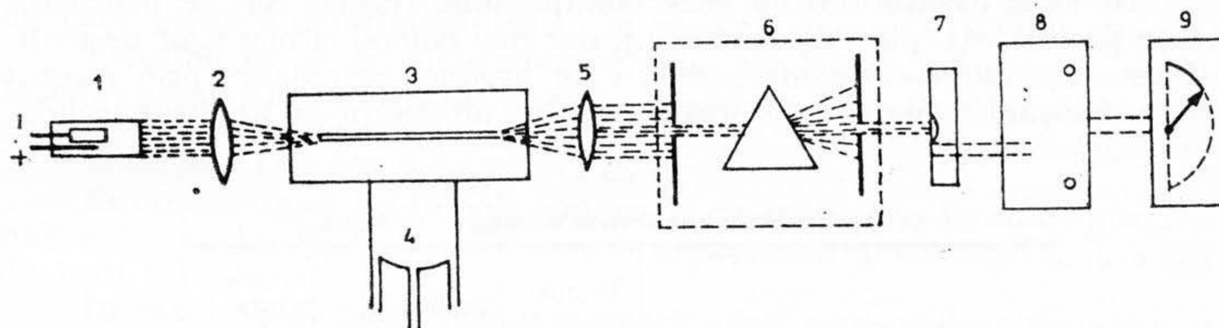


Fig. 92. — Schema montajului pentru analiza prin SAA : *1* — Lampa cu catod gol ; *2,5* — lentile de focalizare (monocromator) ; *3* — arzător ; *4* — pulverizator ; *6* — monocromator ; *7* — fotocelulă ; *8* — receptor ; *9* — înregistrator.

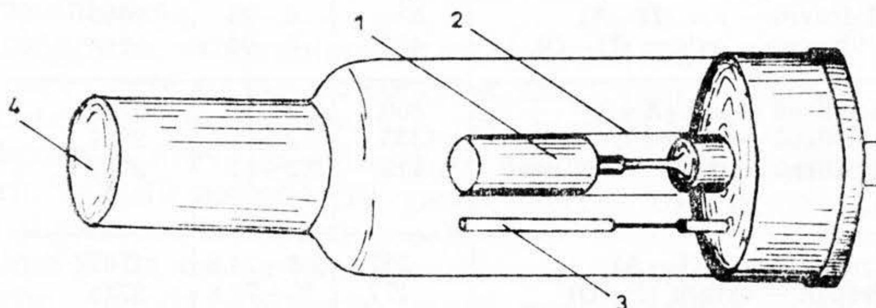


Fig. 93. — Lampă cu catod gol : *1* — Catod ; *2* — tub de sticlă apărător al catodului ; *3* — anod ; *4* — fereastră.

(scobit), confecționat din metalul de dozat pur și dintr-un anod, de obicei de wolfram, montate într-un tub cu atmosferă redusă (3—5 torr) de gaz rar (Ne sau Ar). Dacă între electrozi se aplică o diferență de tensiune ($\pm$ 500 V), gazul rar se ionizează și smulge de pe catod atomii metalici respectivi. Aceștia sînt excitați în descărcare și emit spectrul elementului constitutiv, cuprinzînd radiația de rezonanță care este izolată printr-un monocromator. Pentru fiecare element se construiește lampa corespunzătoare. Există multe tipuri de lămpi, printre care și cele cu catod gol multi-

elemente, care emit linii de rezonanță a două sau a mai multor elemente, ce se pot selecta.

Generatorul de atomi trebuie să producă o concentrație suficientă de atomi liberi în flacără. Pentru aceasta, ca și în cazul flamfotometriei, se utilizează un pulverizator potrivit scopului.

Pentru a se obține o absorbție semnificativă, drumul optic, drumul de trecere a radiației prin flacără, trebuie să fie cît mai lung. De aceea se folosește un arzător cu flacără alungită în drumul fluxului de radiații.

Reproductibilitatea este funcție de stabilitatea flăcării, care depinde de viteza de propagare și de viteza de aprindere a amestecului gazos. Sensibilitatea metodei diferă de la element la element, dar, în mod obișnuit, se asigură o precizie de 1% absorbție.

Generatorul de atomi trebuie să realizeze *uscarea* (deshidratarea, desolvatarea), *arderea* și *atomizarea* substanței. Atomizarea se obține ușor pentru elementele foarte volatile (Zn, Pb, Na, K...), însă se ivesc dificultăți pentru elementele care formează oxizi refractari (CaO, SiO_2, Al_2O_3...), necesitînd flăcări din ce în ce mai fierbinți, care să poată elibera maximum de atomi susceptibili de absorbție. Dar, prin ridicarea temperaturii se favorizează ionizarea, ceea ce micșorează numărul atomilor neutri absorbanți.

În locul arzătorului cu gaze combustibile (tabela 33) se utilizează și alte posibilități (plasmă, laser etc.), dar mai comod și mai ușor de realizat este așa-numitul *cuptor termic*, care produce atomizare prin efectul Joule, folosind o foarte mică cantitate din substanța de analizat, solidă.

Tabela 33

Cele mai des folosite amestecuri de carburant — comburant

Amestecul	Temperatura de aprindere °C	Limite de aprindere % vol	Temperatura maximă a flăcării °C
Hidrogen — aer (H—A)	530	4—75	2045
Hidrogen — oxigen (H—O)	450	4—94	266
Acetilenă — aer (A—A)	350	2,5—80	2250
Acetilenă — oxigen (A—O)	335	2—95	2887
Acetilenă — monoxid de azot (A—N)	113	2,2—67	2717
Propan — aer (P—A)	287	9,8—24,8	1707
Propan — oxigen (P—O)	177	10—73,8	2740

Ca și în cazul FF, și la metoda SAA apar o serie de interferențe, care trebuie să fie înlăturate. Perturbațiile depind de aparatură și/sau de soluție. De exemplu, prezența ionului PO_4^{3-} interferează la dozarea Ca. În acest caz, se împiedică interferența adăugînd soluției un element care precipită preferențial ionii fosforici.

Pentru împiedicarea ionizării atomilor de dozat, se adaugă soluției un element mai ușor ionizabil, un *element tampon* (Cs, Li, K sau Na).

La determinările prin SAA trebuie să se urmeze riguros instrucțiunile însoțitoare aparatului. Pe lîngă aceasta, se iau în considerare variația matricei, componenții însoțitori, concentrația globală etc.

Pentru dozarea unui element dintr-un material complex se procedează ca la oricare analiză (prepararea fizică și chimică a probei, extracție, separare prin schimb ionic etc.). Se recomandă ca vasele utilizate să fie confecționate, în ordinea preferinței, din: polimeri florinați (teflon), polietilenă, cuarț, platină, sticlă.

Metodele de analiză prin SAA se aplică în multe domenii practice: metalurgie, petrochimie, industrie chimică, farmaceutică, alimentară, biomedicală, toxicologie, controlul apelor reziduale etc.

Metodele de analiză directă prin SAA sînt foarte selective, dar există elemente (halogenii, S, P, C, O, N) ale căror linii principale de rezonanță se manifestă în UV de vid și nu pot fi determinate direct prin SAA fără o modificare corespunzătoare a aparaturii. Deși pentru alte elemente, liniile lor de rezonanță sînt accesibile, ca lungime de undă, totuși este extrem de dificil de a forma și menține o concentrație suficientă și constantă în flacără. Așa sînt elementele: Th, Ce, U, B, W, Ta, La, Nb, Zr, Re, Lu, Hf, Hg, Gd, Ir, Pr, Nd, Sm și Tb, citate în ordinea descrescîndă a dificultăților întîmpinate. Alte elemente (As, Ge, Ti, V, Se și Te) duc la rezultate neprecise atunci cînd se află în urme în probele de analizat.

Pentru multe din elementele menționate s-au dezvoltat metode de analiză indirectă, cum sînt:

Precipitarea ionului sau a compusului de analizat cu un al doilea ion care poate fi determinat SAA, în precipitat sau în soluția filtrată.

Folosind ca ligand un compus organic, rezultă un complex ce poate fi extras cu un solvent organic și apoi dozat prin SAA. De exemplu, cuprul se precipită sub forma complexului $[CuPy_2(SCN)_2]$, se extrage cu cloroform și se determină Cu prin SAA.

Formarea unei heteropolicombinații cu molibdat, permite dozarea indirectă a P, As, Si, V, Ge, Nb ..., după separare și extracție se dozează Mo prin SAA.

În cazul elementelor ce dau oxizi refractari s-au realizat procedee ce măresc sensibilitatea. Astfel, la determinarea Al prin SAA se obține o îmbunătățire cînd proba de Al este pulverizată din soluții de HF. Punctul de topire al fluorurii de Al este mult mai mic decît al Al_2O_3. Tot așa și în cazul zirconiului etc.

Prin reducerea sau oxidarea unui ion, se poate obține acea stare de oxidare care poate forma un complex extractibil.

Din toate elementele cunoscute, prin metoda SAA se pot determina direct 58 elemente, direct și indirect 18 elemente, iar 27 elemente nu se pot doza prin această metodă (H, gazele inerte, Po, Br, Tc, At, Fr, Ra, Ac, Pm, Pa și elementele transuranice).

În ultimii 20 de ani s-a lucrat foarte mult pentru aplicarea și îmbunătățirea acestei metode. Detecția limită poate atinge 0,0002 ppm/ml pentru Na și Mg; 0,008 ppm pentu Cd și Be; 0,05 ppm (V); 2,1 ppm (La); 1,8 ppm (Ta); 2,9 ppm (Nb) etc.

VI.6. Nefelometrie și turbidimetrie

Nefelometria și turbidimetria sînt metode optice de analiză aplicate la lichide tulburi.

Cînd lumina transmisă (I) se determină privind perpendicular pe direcția fasciculului incident, adică se determină intensitatea luminii reflec-

tate de particulele dispersate în lichid (efect Tyndall), constituie *metoda nefelometrică* (fig. 94a).

Dacă intensitatea luminii transmise se determină privind în prelungirea fasciculului incident, constituie *metoda turbidimetrică* (fig. 94b).

Intensitatea radiației transmisă direct sau reflectată (dispersată) este proporțională cu concentrația suspensiei, dacă se respectă anumite condiții de lucru; dar aceste metode au o aplicație mult mai restrînsă.

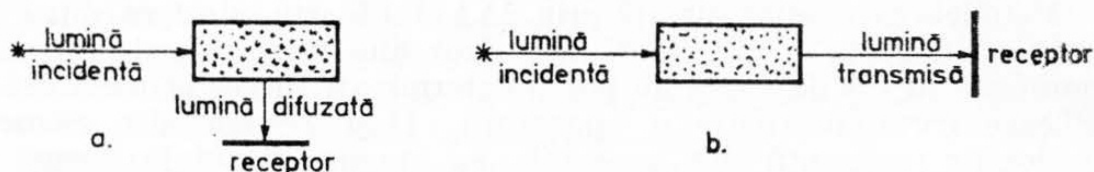


Fig. 94. — Scheme de principiu : *a*. nefelometric ; *b*. turbidimetric.

În nefelometrie și turbidimetrie se folosesc reacțiile de precipitare și de mare importanță sînt mărimea și omogenitatea particulelor. Adică, pe cît posibil, toate particulele să fie de aceeași mărime, să aibă aceleași dimensiuni.

Aceste metode sînt rapide și dau rezultate destul de exacte la determinarea cantităților mici de substanțe. Trebuie să se lucreze în aceleași condiții : substanța dispersată (precipitată) să aibă solubilitatea cît mai mică ; mediul dispersant (soluția) să fie incolor și precipitarea să fie reproductibilă pentru a se putea compara cu etaloanele pregătite în mod identic. Trebuie să se țină seamă și de concentrația corpului de dozat, de viteza de adăugare a reactivului, temperatură, agitare, substanțe străine etc.

Aparatura este cea folosită în colorimetrie, servind fără modificări pentru măsurători turbidimetrice. În nefelometrie însă, sursa de radiații trebuie să fie așezată lateral.

Aceste metode se folosesc la analiza rapidă a apelor potabile sau industriale pentru determinarea clarității, a halogenilor prin precipitare ca halogenuri de argint, a ionilor SO_4^{2-} precipitați ca $BaSO_4$, a amoniacului, după metoda Nessler, în diluție mult mai mare (1 p. la 160 milioane p. apă) etc.

Se pot face titrări turbidimetrice urmărindu-se densitatea optică în decursul precipitării la adăugarea unui reactiv titrat.

VII. Microanaliza și analiza urmelor

VII.1. Microanaliza

Cele mai multe metode de analiză obișnuită, *metode macro*chimice, care au fost descrise în capitolele precedente, necesită cantități mai mari de substanță, determinările efectuîndu-se pe probe 0,1—0,5 g, uneori și mai mari.

În cazul cînd nu dispunem decît de cantități mici de material de analiză, se folosesc metode de *semimicroanaliză*, lucrînd cu 20—100 mg substanță, sau metode de *microanaliză* pe cantități de 1—20 mg substanță. Pentru cantități mult mai mici, de la 1 mg pînă la 1 μg (10^{-6} g), se apelează la metode de *ultramicroanaliză*.

Metodele semimicro- și microanalitice se aplică în special pentru analiza elementelor rare și disperse în minereuri și deșeuri industriale, analiza ocluziunilor în minerale și aliaje, analiza obiectelor prețioase, cînd se iau cantități mici care să nu dăuneze aspectului sau calității lor; pentru microanaliza elementelor din constituția substanțelor organice, analize biochimice sau chimice. Pentru dozarea elementelor radioactive artificiale sau cele naturale mult dispersate în roci, se apelează la ultramicrometode de analiză, speciale.

Pe lîngă faptul că se lucrează pe cantități mici de substanță, metodele microanalitice prezintă avantajul privind și operațiile ce trebuie efectuate pe probele de analizat (dezagregare, filtrare, evaporare, spălare, calcinare), cu toate că luarea probelor și cîntăririle sînt mai dificile. Ustensilele utilizate în macroanaliză sînt confecționate pe scară micro.

Pentru cîntărire există diferite tipuri de microbalanțe, principiul cîntăririi rămînînd același, care cer o atenție deosebită privind curățenia, manipularea, temperatura constantă (cameră termostatată), umezeala, curenții de aer, vibrațiile, presiunea atmosferică etc. Sensibilitatea microbalanțelor este mărită pînă la 0,001 mg la o încărcare maximă de 20 g. Cînd se cîntăresc numai probele de analiză se poate utiliza o *balanță de torsiune* cu sarcină limită de 20 mg și precizie de ± 0,01 mg..

Metodele de analiză clasică sînt adaptate la microanaliză, dar se cere o omogenitate perfectă a probelor de analizat. Se utilizează metode *microgravimetrice*, *microvolumetrice* sau *metoda volatilizării* cînd se lucrează pe 1—10 mg substanță.

Pentru determinarea pH-ului, mai ales în materiale biologice, se folosește *micropotențiometria*, care se poate realiza pe un volum de soluție de un μl; micropolarografia permite analiza cantitativă pe 0,05 ml soluție.

Folosind spectrografia se poate efectua o analiză orientativă, semimicrocantitativă, chiar pe o probă de 1 μg, putîndu-se realiza o analiză de repartiție a elementului cercetat.

Există o serie de tratate și manuale de microanaliză care vor fi citate la bibliografia generală.

VII.2. Analiza urmelor

La analiza urmelor se utilizează procedee prin care se pot determina cele mai mici cantități ($<10^{-2}$ %) ale unui component ce se află alături de un component principal în cantitate de multe zeci de procente. Spre deosebire de microanaliză, la dozarea urmelor se pleacă de la o probă mare care poate să fie de 0,1 g pînă la cîteva zeci de grame, pentru dozarea unor cantități foarte mici. În aceste cazuri se cere ca în prealabil să se facă o separare sau o îmbogățire a urmelor.

Posibilitatea de a recunoaște componenții care se pot îmbogăți sau se pot separa, depinde de mărimea și natura impurităților din reactivi, chiar acei notați „p.a.", din apa distilată sau alți solvenți, din materialul vaselor și din aerul înconjurător. Obișnuit, la analiza urmelor se întrebuințează vase din polietilenă, dar și din alte materiale plastice, și se lucrează în spații cu aer purificat. În toate cazurile trebuie să se efectueze și probe albe (oarbe) în aceleași condiții (operații, reactivi, aparatură), ca și pentru dozarea pe materialul de analizat necunoscut.

Pentru îmbogățirea sau separarea componentului în urme se utilizează coprecipitarea (v.p. 115) sau separarea prin antrenare, separarea cu ajutorul schimbătorilor de ioni (v.p. 389), prin electroliză (v.p. 273 u), prin extracție lichid-lichid (v.p. 384), prin distilare etc.

De exemplu, ionul de dozat se transformă într-un complex potrivit ce se poate extrage cu un solvent organic nepolar (oxinatul de vanadiu sau nichel-dimetilglioxima se extrag cu cloroform, $FeCl_3$ este solubil în eter etc.).

Pentru coprecipitarea urmelor se întrebuințează adesea reactivi organici cu grupări funcționale analitice specifice (oxină, cupferon etc.), dar și reactivi anorganici obișnuiți (H_2S, CO_3^{2-} etc.). Practic, se adaugă mai întîi un cation potrivit, care precipită în aceleași condiții ca și urmele, dar, spre deosebire de metodele gravimetrice clasice, reactivul precipitant se adaugă deodată, antrenînd urmele, care altfel nu ar precipita, rămînînd în soluție în stare coloidală sau în stare de suprasaturație. Așa se separă Ag, Bi, Cd, Cu, Sn etc. prin coprecipitare cu H_2S în prezența unui antrenor : Cd, Pb, Cu, . . ., adăugați în prealabil. Na_2CO_3 coprecipită urme de Mn, Ti, W, V în prezență de Fe^{3+} etc. Mecanismul antrenării se poate explica prin simplă absorbție sau prin formare de cristale mixte. Această tehnică este aplicată în mod deosebit în chimia elementelor radioactive. De exemplu, pentru coprecipitarea radiului se adaugă în prealabil o sare de bariu solubilă, urmînd precipitarea ca sulfat. Un alt exemplu este precipitarea $Al(OH)_3$, care antrenează $TiO_2 \cdot aq$ din soluții foarte diluate (1 μg Ti la litru de soluție), care altfel nu s-ar precipita. Precipitarea cupferonatului de titan antrenează urme de zirconiu ș.a.

Se separă unele elemente în urme prin depunere electrolitică pe un electrod format dintr-un fir metalic. Așa se separă urme de cupru, cerînd

însă un timp îndelungat pentru depunere. De asemenea, electroliza internă se poate adapta pentru separarea urmelor. Folosind electrodul de mercur se pot separa cantități mari din componentul principal (v.p. 285), urmele rămîn în soluție.

Schimbătorii de ioni sînt folosiți în special pentru îmbogățirea sau separarea urmelor din volume mari de soluții (Ca^{2+}, Au^{3+}, Pt^{4+}, lantanide etc.).

Prin volatilizarea urmelor din corpurile solide se pot îmbogăți impuritățile ușor volatile, prinzîndu-le prin condensare pe o suprafață mică, cum ar fi partea frontală a unui cărbune spectral, care apoi se analizează spectrografic.

Urmele de gaze incluse în metale se pot separa prin încălzirea lor în vid înaintat, la temperaturi ridicate, urmînd microanaliza gazelor captate (microcromatografie de gaze).

Prin distilare se pot separa urme de halogenuri de Ga, As, Sb, Sn etc. care au punct de fierbere jos.

Metodele volumetrice (titrimetrice) se pot aplica uneori cu bune rezultate. De exemplu , se pot doza cantități mici de sulfuri, punînd în libertate cu un acid H_2S, care este prins într-o soluție de iod titrată, retitrîndu-se excesul de iod cu tiosulfat 0,01 n. Se pot doza astfel 100 ppm de sulf dintr-o probă de analizat de 1 g.

Cele mai întrebuințate metode de dozare a urmelor sînt metodele spectrofotometrice și spectrografice, SAA, cu ajutorul cărora se pot determina 1 ppm (10^{-4} %) sau 0,1 ppm (10^{-5} %). Cu spectroscopie de masă se ajunge pînă la 10^{-7} % atomi, iar prin diferitele variante polarografice se atinge o limită de 10^{-9} moli/l. Prin metode catalitice și cinetice, sensibilitatea merge pînă la 10^{-8} μg. Cea mai sensibilă metodă aplicată pe solide și pe soluții este analiza prin activare radiochimică, care are o sensibilitate pînă la 10^{-12}%, dar necesită un reactor.

Deși cantitatea produsă de metale rare, disperse și în urme este mult mai redusă decît aceea a metalelor tranziționale neferoase, totuși întrebuințarea lor în diferite domenii ale economiei, legată de direcțiile de dezvoltare modernă, se mărește în mod continuu. Aceasta necesită cercetări atente de îmbogățire și separare, precum și de posibilități analitice corespunzătoare.

VII.3. Automatizarea și tehnicizarea metodelor de analiză chimică

Necesitățile de materii prime controlate, de substanțe ajutătoare și de lucru, sau prelucrarea temelor de cercetare chimică complexă, depind în mare măsură de realizarea problemelor analitice. Dezvoltarea chimiei fizice, mai ales a electrochimiei, a fizicii, în special a opticii, progresele în tehnica măsurătorilor electrice și a mecanicii de precizie au adus mari transformări în chimia analitică, generalizîndu-se metodele instrumentale.

Analiza instrumentală cuprinde în general metode moderne de analiză, cerute de industria chimică și de laboratoarele în care se efectuează analize în serie, laboratoare geologice, metalurgice, alimentare, biochimice etc.

Prin folosirea controlului de laborator la conducerea instalațiilor industriale moderne nu s-ar putea obține rezultatele necesare în timp util.

De aceea cerinţele actuale ale industriei au determinat folosirea analizoarelor automate. Analiza automată şi continuă, cuplată cu reglarea automată, permite să se conducă corect procesele industriale, mai ales cele care decurg rapid. Analiza şi măsurarea se fac automat, iar dispozitivul de reglare urmăreşte ca reacţia să decurgă în condiţii bine determinate.

Operatorul se limitează la fixarea parametrilor optimi necesari procesului industrial, pe care dispozitivul de automatizare îi menţine constant. Dar operatorul poate greşi aceşti parametri şi atunci intervine dispozitivul electronic, care calculează şi corectează, iar prin dispozitivul de reglare menţine cu rigurozitate condiţiile stabilite.

Chimistul analist are sarcina de a obţine rezultate analitice cît mai rapid, mai complete, mai selective şi mai precise, cu economisirea puterii de muncă a omului privind manipularea aparatelor şi efectuarea calculelor.

Prin automatizare se micşorează erorile accidentale, se măreşte precizia şi se scurtează timpul analizei, mărind şi capacitatea de lucru a laboratorului înzestrat cu aparatura corespunzătoare. Pentru dezvoltarea automatizării analizei este necesară o colaborare strînsă între colectivele de chimişti analişti, chimiştii tehnologi, fizicieni, electronişti etc. Perfecţionarea analizei instrumentale premerge stabilirea analizei automatizate. De aceea trebuie să existe un limbaj comun între chimistul analist care pune o problemă concretă şi ceilalţi colaboratori care pot să rezolve acea problemă.

Prin urmare, automatizarea în chimia analitică înseamnă înlocuirea activităţii omeneşti pentru obţinerea unor date analitice precise prin mecanisme, instrumente şi alte instalaţii tehnice de prelucrare a măsurătorilor. Automatizarea unui procedeu analitic reprezintă funcţionarea continuă, de la luarea probei pînă la transmiterea datelor analitice controlate într-un sistem închis informativ de autocontrol şi autoreglare.

VIII. Prelucrarea, interpretarea și aprecierea datelor analizei chimice

VIII.1. Caietul de laborator

Fiecare chimist analist trebuie să aibă un caiet de laborator, în care să-și înscrie toate datele necesare în cursul analizei: principiul metodei de dozare întrebuințate, observații asupra substanței și mersului analizei, toate cîntăririle și calculele rezultatelor analitice obținute etc. Se va scrie pe scurt direct în caiet (nu pe foi volante!) însă clar și în așa fel, ca orice chimist să poată înțelege fără a avea nevoie de explicații suplimentare.

Se va pune data începerii și terminării analizei, titlul analizei, principiul metodei cît mai scurt, cîntăririle substanței, ale creuzetelor goale și ale creuzetelor cu precipitat, volumele reactivilor măsurate, aranjate distinct pe probe numerotate. Lîngă cifrele care reprezintă gramele se indică și substanța sau precipitatul, pe cît posibil în formulă chimică, sau volumele și concentrațiile respective ale soluțiilor titrate. Analizele trebuie să fie făcute cu atenție și într-o anumită ordine. Probele să fie notate cu numărul din caiet, atît pe pahare, cît și pe pîlniile sau creuzetele corespunzătoare. Proba la care s-a întîmplat un mic accident se îndepărtează din lucru și se repetă. Pentru a avea rezultate juste se cere o corectitudine desăvîrșită.

VIII.2. Calculul analizei

VIII.2.1. Calculul la analiza gravimetrică

Precipitatele obținute în analiza gravimetrică au o compoziție cunoscută exact. Din greutatea acestor precipitate și din cea a substanțelor de la care s-a plecat, se determină conținutul procentual al elementului sau al ionului care interesează. De exemplu, în cazul dozării Ba^{2+} din $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ sub formă de $BaSO_4$.

Din *a* g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ rezultă *p* g $BaSO_4$; atunci conținutul în Ba al sării analizate va fi *x* g și rezultă din relația:

$$BaSO_4 : Ba = p : x,$$

adică

$$x = \frac{Ba}{BaSO_4} \cdot p = \frac{137{,}4}{233{,}5} \cdot p = 0{,}5884 \cdot p = f \cdot p,$$

în care s-au înlocuit $BaSO_4$ și Ba cu greutățile moleculare respective. Raportul $\frac{Ba}{BaSO_4} = \frac{137{,}4}{233{,}5} = 0{,}5884$, se numește *factor de transformare* și se notează cu *f*.

Procentul de Ba se obține împărțind greutatea componentului $x = f \cdot p$ cu cantitatea de substanță luată în analiză și multiplicînd cu 100 :

$$Ba\,\% = \frac{x}{a} \cdot 100 = \frac{fp}{a} \cdot 100.$$

Dacă se determină Cl^- dintr-o substanță, sub formă de AgCl, factorul este $\frac{Cl}{AgCl}$. Cînd se determină Ag, tot sub formă de AgCl, atunci factorul este $\frac{Ag}{AgCl}$. Cînd se dozează Mg sub formă de $Mg_2P_2O_7$, $f = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7}$; pentru SO_4^{2-} ca $BaSO_4$, $f = \frac{SO_4}{BaSO_4}$ etc. Într-o analiză, cantitatea a de substanță luată în lucru și cantitatea p de precipitat rezultat se cunosc prin cîntărire ; atunci, căutînd pe f în tabele și aplicînd logaritmii la relația : $\frac{f \cdot p}{a} \cdot 100 = \%$ element determinat.

În caietul de analize, toate cele arătate mai sus, se vor aranja astfel :
Data începerii analizei . . . . .Data terminării analizei . . . .

Dozarea Ba^{2+} din $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ sub formă de $BaSO_4$.
Principiul metodei :. . . . . (pe scurt)

Proba I

fiola	10,4825	creuzet	17,1342
fiola + subst.	10,6748	creuzet + precip.	17,3192
	0,1923 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$		0,1850 g $BaSO_4$

Calculul analizei :

$$\begin{aligned} \lg 100 &= 2{,}000\ 00 \\ \lg\ f &= \bar{1}{,}769\ 72 \\ \lg\ p &= \bar{1}{,}267\ 17 \\ \text{colg}\ a &= 0{,}716\ 02 \\ &\overline{\quad 1{,}725\ 91} \end{aligned} \qquad Ba\,\% = 56{,}64$$

Proba II : în aceeași ordine.

VIII.2.2. Calculul la analiza volumetrică

Pentru calcularea rezultatelor la dozările prin metode volumetrice, se notează : a g (mg) substanță de analizat, n numărul ml din soluția titrantă, T titrul soluției titrante, E echivalentul substanței (elementului) de dozat, x procentul substanței de dozat, atunci

$$x = \frac{n \cdot T \cdot E \cdot 100}{a}.$$

Dacă se notează f factorul de normalitate al soluției titrante, atunci 1 ml din soluția titrantă va titra $f \cdot E$ mg din substanța de analizat ; cînd a mg de substanță de analizat se titrează cu V ml din soluția titrantă, vom avea

$$x\,\% = \frac{V \cdot f \cdot E \cdot 100}{a}.$$

Rezultatele analitice se exprimă în procente de elemente, de ioni, sau, după sistemul lui Berzelius, de oxizi metalici și anhidride acide. Numai în cazul analizei metalelor prețioase sau a apelor minerale, rezultatele se calculează la 1 000 părți (‰).

Obișnuit, procentele se exprimă cu două zecimale. Ultima zecimală se rotunjește în plus sau în minus cu o unitate.De multe ori însă, exactitatea metodei de dozare este mai mică și atunci componentul considerat poate fi exprimat procentual numai cu o singură zecimală, cum ar fi de exemplu, determinarea SiO_2 din unii silicați. În alte cazuri, determinarea este mai precisă, de exemplu, în determinările colorimetrice pentru mici cantități de mangan de ordinul miligramelor la 100 g de minereu sau la litrul de apă ; în aceste cazuri, procentul se poate da cu 3 sau chiar cu 4 zecimale.

La analiza sărurilor simple, a aliajelor și a soluțiilor, componenții se exprimă sub formă de elemente sau ioni. În cazul analizei unui mineral care conține și oxigen, la sărurile bazice sau acide, la sărurile poliacizilor cu compoziție mai complicată, elementele sau ionii determinați se exprimă în procente ca : Na_2O, CaO, SiO_2, SO_3, CO_2, P_2O_5 etc.

Suma componenților pentru o analiză efectuată corect se află între 99,7 și 100,5 procente. În cazul analizei silicaților, suma aceasta este adeseori mai mare decît 100 %, iar la analiza aliajelor și a substanțelor care nu conțin oxigen (de exemplu, arseniuri, sulfuri etc.) în general, suma componenților este mai mică decît 100 %. Cu cît analiza este mai exactă, cu atît această depărtare de 100 % este mai neînsemnată.

Dacă substanța cu oxigen conține în același timp și halogenuri, sulfuri și alți componenți asemănători, atunci aceștia se exprimă ca elemente și cantitatea de oxigen echivalentă, calculată, se scade din sumă. De exemplu, la analiza unei apatite $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaClF$, s-au obținut următoarele valori : 55,4 % CaO ; 42,2 % P_2O_5 ; 3,4 % fluor și 0,9 % Cl. Se calculează conținutul procentual al oxigenului, corespunzînd echivalent pentru cantitatea de F și Cl și se scade din sumă : 101,9 — 1,6 = 100,3 % deci o valoare mult mai apropiată de 100 %.

VIII.3. Analiza indirectă

Un amestec de două substanțe poate fi analizat nu numai prin separări obișnuite, ci și printr-o transformare chimică astfel aleasă, încît componenții lui să sufere variații deosebite în greutățile lor. Atunci, din greutatea amestecului înainte și după transformare, se pot calcula cantitățile celor doi componenți.

Se ia ca exemplu un amestec de NaCl și KCl. Se cîntărește o cantitate (*a* g) din acest amestec (sau în întregime), se dizolvă în apă, se precipită Cl cu $AgNO_3$ și se cîntărește AgCl rezultată (*b* g). Se raționează astfel :


NaCl KCl

$$x + y = a;$$

după precipitarea clorului cu halogenură de argint rezultă :


AgCl AgCl

$$\alpha \cdot x + \beta \cdot y = b,$$

în care $\alpha = \frac{AgCl}{NaCl}$ și $\beta = \frac{AgCl}{KCl}$. Prin urmare trebuie rezolvat un sistem de două ecuații cu două necunoscute :

$$x + y = a,$$

$$\alpha \cdot x + \beta \cdot y = b,$$

din care

$$x = b\frac{1}{\alpha - \beta} - a\frac{\beta}{\alpha - \beta},$$

$$y = a\frac{\alpha}{\alpha - \beta} - b\frac{1}{\alpha - \beta}.$$

Pentru ca valorile rezultate să corespundă, trebuie ca coeficienții lui a și b să fie numere mici, iar diferența $(\alpha - \beta)$ să fie cît mai mare. De exemplu, pentru cazul de mai sus :

$$\alpha = \frac{AgCl}{NaCl} = \frac{143,34}{58,46} = 2,4519\,; \ \beta = \frac{AgCl}{KCl} = \frac{143,34}{74,56} = 1,9225,$$

$$(\alpha - \beta) = 2,4519 - 1,9225 = 0,5294,$$

iar coeficienții lui a și b sînt :

$$\frac{1}{\alpha - \beta} = 1,8889\,; \ \frac{\alpha}{\alpha - \beta} = 4,6315 \ \text{și} \ \frac{\beta}{\alpha - \beta} = 3,631.$$

Acești coeficienți duc la rezultate mulțumitoare pentru Na și K determinate indirect din suma NaCl + KCl și AgCl obținută prin transformarea clorurilor. Dar dacă amestecul de NaCl și KCl se transformă în sulfați de Na și de K, prin evaporare cu H_2SO_4, atunci :

$$\alpha = \frac{Na_2SO_4}{2NaCl} = 1,2151 \ \text{și} \ \beta = \frac{K_2SO_4}{2KCl} = 1,1686$$

iar

$$\alpha - \beta = 0,0465,$$

de unde coeficienții lui a și b devin :

$$\frac{1}{\alpha - \beta} = 21,505\,; \ \frac{\alpha}{\alpha - \beta} = 26,131 \ \text{și} \ \frac{\beta}{\alpha - \beta} = 25,131,$$

deci numere mari și în aceste condiții analiza duce la rezultate nesatisfăcătoare.

Așadar, pentru ca o metodă indirectă să dea valori juste, pe lîngă faptul că amestecul inițial trebuie să fie format din componenți puri, este necesar ca el să îndeplinească și următoarele condiții :

— diferența $(\alpha - \beta)$ să fie cît se poate mai mare;

— x și y să nu fie prea diferiți.

Pe cale indirectă se pot determina, de exemplu, amestecuri ca KCl + + KBr prin transformarea lor în K_2SO_4; $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ prin transformarea lor în $BaSO_4$; $CaCO_3 + SrCO_3$ prin cîntărirea oxizilor şi titrarea oxalaţilor etc.

Metodele indirecte cer o atenţie deosebită şi ele se vor utiliza numai atunci cînd nu se pot folosi metode directe de separare.

VIII.4. Calculul formulei chimice a unei substanţe, din datele analitice

O problemă care se poate rezolva prin determinarea procentuală a componenţilor unei substanţe este calcularea formulei ei chimice. Procentele reprezintă grame de componenţi ce se găsesc în 100 g substanţă. Dacă aceste greutăţi (procente) se împart cu greutăţile ionilor, atomilor sau moleculelor corespunzătoare, se obţin numere care reprezintă numărul de ioni-gram, de atomi-gram sau de moli din 100 g de substanţă analizată. Împărţind fiecare din aceste numere cu cel mai mic dintre ele se obţin numere întregi sau aproape întregi, care sînt tocmai indicii atomilor sau grupărilor de atomi din formula chimică brută a acelei substanţe. De exemplu, să se determine după datele analitice formula chimică a sării lui Mohr:

$$Fe^{2+} = 14{,}30\,\% : 55{,}84 = 0{,}256$$

$$NH_4^+ = 9{,}03\,\% : 18{,}04 = 0{,}500$$

$$SO_4^{2-} = 49{,}25\,\% : 96{,}06 = 0{,}512$$

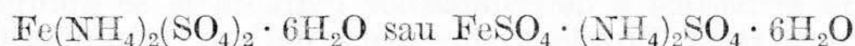
$$H_2O = 27{,}70\,\% : 18{,}02 = 1{,}537$$

$$\overline{100{,}28\,\%}$$

Împărţind fiecare din aceste numere cu cel mai mic dintre ele (0,256), se obţine următorul raport între componenţi:

$$1Fe : 1{,}96\ NH_4 : 2{,}00\ SO_4 : 6{,}00\ H_2O$$

deci formula chimică a sării lui Mohr este:



$$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \text{ sau } FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$$

În aceste rapoarte dintre componenţii unei substanţe, diferenţele pînă la numerele întregi nu trebuie să fie mai mari de 2% din valoarea lor. Dacă diferenţele cresc peste această cifră, atunci analiza nu este bine făcută sau substanţa nu este omogenă.

Cînd rezultatele procentuale sînt redate sub formă de oxizi, atunci se calculează întîi pentru fiecare oxid ionul respectiv; de exemplu, din $\%CaO$ se deduce $\%Ca^{2+}$, din P_2O_5, $\%PO_4^{3-}$ etc. şi numai după aceea se procedează ca mai sus pentru deducerea formulei chimice a substanţei analizate.

În cazul cînd substanţa analizată nu este pură, cum sînt minereurile, calculul formulei chimice este mai dificil, totuşi se poate executa folosind un artificiu de calcul.

VIII.5. Calculul erorilor la analizele chimice

În orice determinare analitică se pot produce erori, abateri în plus sau în minus de la valoarea reală a conținutului componentului determinat în materialul analizat. Erorile comise în timpul analizei se pot grupa în două categorii : erori sistematice și erori întîmplătoare.

VIII.5.1. Erorile sistematice

Se produc întotdeauna în același sens, adică valorile măsurate sînt întotdeauna mai mici sau totdeauna mai mari decît valoarea reală. Aceste erori pot fi cauzate de neprecizia sau de dereglarea instrumentelor și utilajelor de măsură (balanța analitică, aparate indicatoare electrice sau optice, biuretele, baloanele cotate etc.) cu care se lucrează în mod constant, sau din cauza probelor luate în mod nereprezentativ și neomogenizate, concentrația reactivilor stabilită incorect, reactivi impurificați, sau unele condiții exterioare (temperatură, presiune, trepidații etc.) care nu sînt luate în considerare.

Erorile sistematice pot fi corectate, ținînd seamă de ele, dar mai ales prin înlăturarea surselor care determină aceste erori.

Dacă rezultatele obținute într-un laborator sînt, în mod constant, mai mici sau mai mari decît rezultatele obținute, de exemplu, în laboratorul central de control, aceste diferențe se datoresc unei erori sistematice, care trebuie descoperită și înlăturată.

VIII.5.2. Erorile întîmplătoare

Se pot produce datorită imperfecțiunii sau oboselii, în special a ochiului, fluctuația atenției analistului, mici fluctuații ale condițiilor experimentale, nerespectarea întocmai a metodei de analiză aplicată, impurificări accidentale etc.

Erorile întîmplătoare sînt caracterizate prin faptul că valorile determinate își schimbă semnul, uneori sînt mai mari, alteori mai mici decît valoarea reală μ, a conținutului componentului în materialul analizat. Din această cauză, cînd se efectuează un număr suficient de mare de determinări, *media aritmetică* a determinărilor individuale se apropie cel mai mult de valoarea reală. Erorile accidentale se pot calcula în diferite moduri.

VIII.5.2.1. Valoarea medie M a n măsurători individuale ($m_1, m_2, m_3 \ldots m_n$). Această valoare se exprimă prin media aritmetică :

$$M = \frac{m_1 + m_2 + m_3 \ldots + m_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i}{n}.$$

Uneori, una sau două dintre valorile determinate m_i se abat foarte mult de la valoarea medie. Aceste rezultate foarte diferite pot fi neglijate dacă s-au efectuat un număr suficient de mare de determinări. De exemplu, din cel puțin patru determinări s-ar putea neglija una.

VIII.5.2.2. Media și abaterile unei serii infinite de determinări. În cazul unui număr foarte mare de determinări, fiecărei erori produse într-un sens îi corespunde o eroare egală și de semn contrar, astfel încît erorile accidentale se pot anula.

Valorile erorilor accidentale sînt relativ mici și rămîn cuprinse între anumite limite, în funcție de natura probei de analizat, de reacția chimică și procedeul utilizat, de aparatura și utilajul folosit, de pregătirea analistului etc.

Limitele între care variază practic erorile, domeniul de împrăștiere la care ne putem aștepta, se pot deduce pe baza unei serii de măsurători repetate.

Totalitatea măsurătorilor individuale, obținute prin aceeași metodă, alcătuiește o colectivitate, care în statistică este numită *populație*. Statistica permite stabilirea unui „*interval de încredere*", de o parte și de alta a valorii medii, interval în care se află în mod „sigur", din punct de vedere statistic, valoarea reală, cu probabilitate de 95 sau 99 sau 99,7%, ceea ce se poate considera ca certitudine.

Astfel, dacă considerăm o mărime μ și presupunem că s-au făcut o infinitate de măsurători, se vor obține o infinitate de valori m_i, reprezentînd populația infinită. Cu aceste valori se poate trasa o curbă a frecvențelor, înscriind pe abscisă valorile experimentale m_i, iar pe ordonată frecvențele, adică numărul de măsurători cuprinse în intervalul $m_i \pm \varepsilon$.

Dacă valorile experimentale corespund la ceea ce se numește „distribuție normală", adică dacă cauzele de eroare sînt în mare număr și totodată pot să varieze independent unele de altele, în practică se va obține o curbă, ca un clopot, cunoscută sub numele de *curba Gauss* (fig. 95). Frecvența este maximă pentru $m = \mu$ și descrește simetric de o parte și de alta a valorii μ. Valoarea adevărată a lui μ este deci media aritmetică

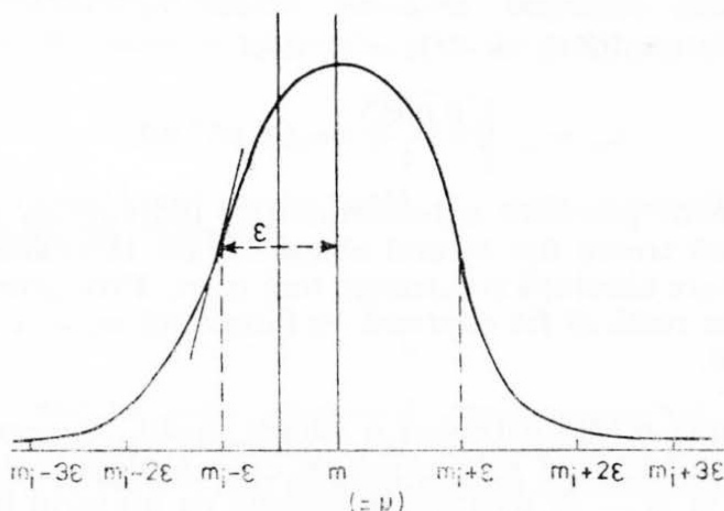


Fig. 95. — Curba Gauss.

a tuturor valorilor determinate. Curba prezintă două inflexiuni : distanța orizontală care o desparte de valoarea medie μ, se numește *abaterea* ε. Această valoare caracterizează *împrăștierea* (dispersia) măsurărilor sau *precizia* metodei de măsură. Cu cît ε este mai mic, cu atît metoda este mai bună, mai precisă.

Dacă se fac o infinitate de determinări, se poate defini astfel *intervalul de încredere* pentru toate valorile m_i : În cazul cînd $m_i - 2\varepsilon < \mu < m_i + 2\varepsilon$

sînt 95% șanse ca valoarea căutată să cadă în acest interval, iar dacă $m_i - 3\varepsilon < \mu < m_i + 3\varepsilon$, atunci șansele sînt de 99,7%.

VIII.5.2.3. Eroarea medie pătratică. Erorile individuale față de medie

$$\varepsilon_1 = m_1 - M; \quad \varepsilon_2 = m_2 - M \text{ etc.},$$

parte sînt pozitive, parte sînt negative, însă suma pătratelor erorilor sînt pozitive.

$$\Sigma(\varepsilon^2) = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \cdots + \varepsilon_n^2,$$

n fiind numărul determinărilor.

Un șir de măsurări se caraterizează prin abaterea rezultatelor individuale de la media aritmetică a tuturor măsurărilor, care se poate calcula cu ajutorul formulei:

$$\varepsilon_m = \pm\sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon_i^2}{n-1}},$$

reprezentînd eroarea medie a unui rezultat individual. De exemplu eroarea medie pătratică a unui șir de titrări cu valoare medie 25,83 ml se calculează astfel:

$$\varepsilon_1 = 25{,}83 - 25{,}80 = +0{,}03 \qquad \varepsilon_1^2 = 0{,}0009$$
$$\varepsilon_2 = 25{,}83 - 25{,}85 = -0{,}02 \qquad \varepsilon_2^2 = 0{,}0004$$
$$\varepsilon_3 = 25{,}83 - 25{,}84 = -0{,}01 \qquad \varepsilon_3^2 = 0{,}0001$$
$$\varepsilon_4 = 25{,}83 - 25{,}87 = -0{,}04 \qquad \varepsilon_4^2 = 0{,}0016$$
$$\varepsilon_5 = 25{,}83 - 25{,}78 = +0{,}05 \qquad \varepsilon_5^2 = 0{,}0025$$
$$\Sigma\varepsilon_i^2 = 0{,}0055$$

Fiind 5 determinări, $n - 1 = 4$, deci

$$\varepsilon_m = \pm\sqrt{\frac{0{,}0055}{4}} = \pm 0{,}037 \text{ ml}.$$

Eroarea medie pătratică a determinărilor individuale arată valoarea față de care două treimi din totalul abaterilor de la valoarea medie sînt mai mici în valoare absolută și o treime mai mari. Prin urmare, probabilitatea ca valoarea reală să fie cuprinsă în intervalul $m_i - \varepsilon$ și $m_i + \varepsilon$ este de două treimi.

VIII.5.2.4. Eroarea medie pătratică a valorii medii. Se notează cu S și arată că valoarea teoretică este cuprinsă cu o probabilitate de 2/3 între limitele $M + S$ și $M - S$, putîndu-se calcula cu ajutorul formulei următoare:

$$S = \frac{\varepsilon_m}{\sqrt{n}} = \pm\sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon_i^2}{n(n-1)}}.$$

În cazul exemplului numeric dat mai sus, eroarea medie pătratică a valorii medii este

$$S = \pm\sqrt{\frac{0{,}0055}{5\cdot 4}} = \pm\frac{0{,}037}{\sqrt{5}} = \pm 0{,}017 \text{ ml}.$$

VIII.5.2.5. Metoda celor mai mici pătrate. Prin metoda lui Gauss (v.p. 325) pentu calculul erorilor întîmplătoare, rezultatul cel mai probabil al măsurării este dat de abscisa maximului funcției de distribuție, corespunzînd probabilității maxime.

Pentru o serie de perechi de valori, în care o mărime y depinde de alta x — de exemplu, densitatea unei soluții în funcție de concentrația sa — trebuie să se stabilească o ecuație cu aplicare generală : $y = f(x)$.

Reprezentînd valorile experimentale corespunzătoare într-un sistem de coordonate, în multe cazuri nu se obține o curbă de formă regulată, din cauza erorilor de măsurare. În aceste cazuri trebuie să se construiască o curbă ale cărei puncte obținute prin calcul să fie cît mai apropiate de curba experimentală. Aplicînd calculul de corelație (compensare) sau metoda celor mai mici pătrate, concordanța cea mai bună între calcul și experiență se va obține atunci cînd suma pătratelor abaterilor dintre cele două serii de valori (calculată și măsurată) este minimă. Ca să se satisfacă această condiție, trebuie să se stabilească o ecuație corespunzătoare.

În chimia analitică se prezintă cazuri relativ simple, ecuațiile fiind cel mult de gradul doi, de forma generală :

$$y = a + bx + cx^2,$$

unde x și y sînt valori dependente una de alta, care se pot determina experimental (de exemplu, cantitatea de probă cîntărită și volumul soluției titrante consumat etc.), iar a, b și c sînt constante care trebuie să fie stabilite prin calculul de corelație. Desfășurarea acestui calcul se găsește în „tabele de calcul de chimie analitică" și alte manuale (v. bibliografia generală).

VIII.5.2.6. Eroare absolută și eroare relativă. Înțelegem prin *eroarea absolută*, ε_a, diferența dintre valoarea teoretică (valoarea reală) a unei mărimi μ și valoarea obținută prin determinare m (sau M). Deci putem scrie

$$\varepsilon_a = \mu - m.$$

Eroarea relativă sau procentuală, ε_r, este raportul dintre eroarea absolută și valoarea teoretică.

$$\varepsilon_r = \frac{\mu - m}{\mu}.$$

Eroarea relativă este procentul care reprezintă raportul dintre eroarea medie pătratică a valorii medi, S, și valoarea medie determinată, M. Valoarea erorii relative sau procentuale nu variază în cursul calculelor. Astfel :

$$\%S = \frac{S \cdot 100}{M}.$$

În exemplul titrărilor menționate mai sus

$$\%S = \frac{100 \cdot 0{,}017}{25{,}83} = \pm 0{,}066.$$

Dăm ca exemplu calculele pentru sarea lui Mohr.

După ce s-a calculat formula chimică (v. p. 323), se calculează procentele teoretice ale componenților, pornind de la formula combinației deduse și se compară cu procentele găsite prin analiză. De exemplu, pentru sarea lui Mohr se întocmește cu datele găsite următoarea tabelă:

	Calculat pentru $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Găsit	Diferența observată (eroarea absolută)	Eroarea % (eroarea relativă)
Fe^{2+}	14,24%	14,30%	+0,06	+0,42%
NH_4^+	9,20%	9,03%	−0,17	−1,85%
SO_4^{2-}	49,00%	49,25%	+0,25	+0,51%
H_2O	27,56%	27,70%	+0,14	+0,50%
	100,00	100,28		

Cînd se spune că s-a găsit în sarea lui Mohr 14,30% Fe în loc de 14,24% Fe, atunci eroarea de + 0,06% nu se referă la 100 g Fe, ci la 100 g din substanța analizată, adică la 100 g $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Eroarea pentru 100 g Fe din această substanță se calculează raționînd astfel:

$$\frac{14,24}{14,30} = \frac{100}{x}, \text{ de unde } x = \frac{100 \cdot 14,30}{14,24} = 100,42,$$

deci s-a găsit 100,42 g Fe în loc de 100 g Fe, prin urmare s-a găsit cu 0,42% mai mult Fe. În coloana 4 de mai sus sînt date erorile relative astfel calculate. Aceleași cifre se obțin și cînd diferența observată (coloana 3) se multiplică cu 100 și se împarte cu procentul corespunzător din coloana 1. Prin urmare, eroarea relativă se calculează în procente față de componentul de determinat (element, ion etc.) și nu față de substanța de analizat. Această eroare nu trebuie să fie mai mare de 1% pentru analizele exacte. De obicei, erorile astfel calculate sînt mai mici pentru componenții care intră cu mai mult de 40% în substanța de analizat și din contră, eroarea se apropie de 1%, cu cît componentul este mai mic de 40%.

VIII.6. Exactitatea și precizia analizelor

Exactitatea unei metode este cu atît mai mare, cu cît diferența dintre media aritmetică a unei serii de determinări experimentale și valoarea reală a conținutului elementului de dozat în substanța analizată, este cît mai mică.

Precizia valorii analitice este caraterizată prin mărimea intervalului de încredere, adică prin concordanța rezultatelor experimentale; cu cît aceste rezultate sînt mai apropiate între ele, cu atît precizia este mai mare.

Exactitatea unei analize depinde în general de numărul și de natura componenților de determinat și numai în oarecare măsură de cantitatea de substanță cîntărită pentru fiecare probă, de luarea corectă a probei medii din materialul de analizat, de puritatea reactivilor folosiți în analiză, de sensibilitatea balanței analitice și de exactitatea greutăților de cîntărire, de exactitatea calibrării baloanelor cotate și a biuretelor, dar mai ales de exactitatea metodelor folosite pentru dozare și separare. În general, în gravimetrie sînt preferabile metodele care utilizează pentru dozarea unui element un precipitat în care elementul de cercetat intră în proporție mai mică. De exemplu, după metoda clasică de dozare a mercurului sub formă de HgS, se găsește în acest precipitat 86,22% Hg, iar după metoda Spacu și colab., în care acest element se dozează sub formă de $[Cu\,en_2]\,[HgJ_4]$, se găsește 22,49% Hg; se va prefera utilizarea ultimei metode. O metodă este cu atît mai bună, cu cît sînt mai reproductibile rezultatele obținute prin aplicarea ei de către același cercetător sau de cercetători

diferiţi. *Reproductibilitatea unei metode* o dă mărimea abaterii fiecărui rezultat dintr-o serie de analize, faţă de valoarea medie. Cu cît rezultatele obţinute în serie la determinarea unui element din aceeaşi substanţă sînt mai apropiate, atît între ele cît şi de valoarea conţinutului real, cu atît şi *metoda este mai precisă*. În general o metodă precisă este şi reproductibilă, însă numai reproductibilitatea nu garantează şi precizia metodei.

Capacitatea de rezolvare a unei metode analitice este redată pe lîngă *exactitate* şi *precizie*, şi de *timpul necesar* efectuării ei.

Timpul necesar de efectuare a unei metode analitice trebuie să fie cît mai scurt posibil faţă de transformările succesive ale compoziţiei probei. În principiu, timpul este inclus în metoda de lucru, dar precizia analizei, mai ales într-o cercetare ştiinţifică, cere o atenţie mai mare şi depinde foarte mult de îndemînarea individuală a aceluia ce execută analiza. O micşorare a timpului necesar unei analize se poate realiza adesea numai pe seama preciziei, iar simplificările ce se pot aduce eventual unei metode, în vederea scurtării timpului de execuţie, afectează şi selectivitatea ei.

În general, exactitatea şi rapiditatea unei analize depind şi de planul desfăşurării analizei bine pus la punct, fără timpi morţi, pe care un analist se bazează în munca sa. De exemplu, cînd se fac analize în serie, nu se porneşte cu toate probele deodată, ci succesiv, astfel că anumite operaţii pentru o probă să se intercaleze în timpul de pauză pentru proba precedentă. Totuşi, uneori, este posibil să se îmbunătăţească mersul unei analize, în limitele erorilor admise, în aşa fel ca timpul necesar să fie minim, menţinînd precizia şi selectivitatea în limite rezonabile.

IX. Determinarea conţinutului de apă din substanţa de analizat

Orice substanţă poate conţine apă, fie reţinută în mod mecanic, fie făcînd parte din compoziţia sa. Apa reţinută de o substanţă în mod mecanic este apa higroscopică sau umiditatea. Cantitatea de apă datorită umidităţii depinde de starea de diviziune a substanţei considerate. O substanţă anhidră absoarbe apa din aer cu atît mai mult cu cît este mai fin pulverizată. Pentru unele substanţe această absorbţie merge pînă la delicvescenţă. *Substanţele delicvescente* absorb umiditatea din aer transformîndu-se în lichide siropoase, de exemplu, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

O substanţă mai poate reţine inclusă între cristale soluţia mamă, atunci cînd cristalizarea se face brusc şi în întreaga masă a soluţiei, sau atunci cînd într-un timp îndelungat se obţin cristale mari, care cresc treptat din soluţie.

Minereurile conţin aşa-numita umezeală de mină, de exemplu apa de decrepitare a cristalelor de sare gemă.

Cînd apa face parte din compoziţia unei substanţe, atunci ea participă ca apă de cristalizare sau *apă de constituţie*, sau şi ca apă de cristalizare şi ca apă de constituţie. Această apă se găseşte într-un raport stoechiometric determinat faţă de substanţa anhidră. Numărul moleculelor de apă care intră în compoziţia diferitelor substanţe variază în limite largi. De exemplu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Multe alte substanţe conţin elementele apei legate în mod mai intim, fără a participa chiar sub formă de H_2O la constituţia moleculei; totuşi, la încălzire acele substanţe cedează apa transformîndu-se complet. Acest fel de apă se numeşte, de obicei, apă de hidratare. Pentru exemplificare se consideră acidul fosforic. Prin deshidratarea acestuia rezultă anhidrida respectivă :



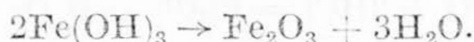
$$2H_3PO_4 \rightleftarrows P_2O_5 + 3H_2O$$

După felul cum o substanţă cedează apa, atunci cînd este încălzită, se poate vedea dacă moleculele de apă de cristalizare sau de constituţie nu sînt legate deopotrivă de strîns. De exemplu, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ cedează uşor $4H_2O$ pînă la 100° ; molecula a cincea însă, nu o cedează decît aproape de 200°. Deci apa este cedată în trepte, distingîndu-se două faze, doi *hidraţi*.

Sînt substanţe în care, deşi apa se află în raport stoechiometric, totuşi, în opoziţie cu cele de mai sus, prin încălzire la o tensiune de vapori constantă (de exemplu cea a atmosferei) nu cedează apa discontinuu, adică la o temperatură anumită, ci în mod continuu, într-un interval mai mare de temperatură. Apa legată astfel se numeşte *apă zeolitică*, de la gruparea

zeoliţilor (silicaţi naturali, cum este *natrolitul* : $3SiO_2 \cdot Al_2O_3 Na_2O \cdot 2H_2O$). Probabil că în zeoliţi moleculele de apă nu au locuri fixe în constituţia reţelei cristaline, ci sînt interpuse în această reţea fără vreo orientare precisă.

În general, apa de cristalizare este cedată pînă la temperatura de fierbere a apei ; uneori acest lucru se întîmplă chiar la temperatura obişnuită în aer uscat (de exemplu *substanţele eflorescente*, cum este $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), sau la o temperatură destul de joasă, sub 100°. *Apa de hidratare* însă, este cedată numai la o tempertură mai ridicată. De exemplu, hidroxidul feric cedează apa la 700—800° :



$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O.$$

Oricum ar fi fixată apa într-o substanţă, determinarea ei se face în acelaşi mod. Şi cum, în primul rînd, *umiditatea* substanţei este de cea mai mare importanţă la pregătirea probei pentru analiză, aceasta se va determina întîi pe o probă separată.

Din substanţa pulverizată, bine amestecată şi uscată la aer, se cîntăreşte 0,5—1,0 g într-o fiolă de cîntărire, cu dop şlefuit. Se încălzeşte fiola descoperită într-o etuvă, la 105—110°C timp de o oră. După răcire în exsicator se cîntăreşte fiola acoperită şi apoi se încălzeşte din nou la aceeaşi temperatură 30 min, repetînd aceste operaţii pînă la greutate constantă. Această determinare a apei prin diferenţă de greutate, înainte şi după încălzire, este de fapt o determinare indirectă.

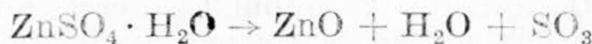
Încălzirea directă a substanţei în etuvă se poate face numai atunci cînd substanţa nu conţine alţi componenţi volatili şi nu este nici uşor oxidabilă, prin fixare de oxigen la o temperatură relativ joasă.

Multe substanţe, pentru a ceda toată apa ce o conţin, au nevoie de o temperatură mai ridicată decît 110°. De aceea, după ce s-a ajuns la greutate constantă la 105—110°, se încălzeşte aceeaşi probă treptat la 150, 250 şi 300° (în etuvă electrică pînă la 200°, apoi într-un bloc de aluminiu pînă la 300°). După aceasta, se încălzeşte direct cu flacăra unui bec pînă la roşu, dacă substanţa a fost cîntărită într-un creuzet de porţelan. Şi în acest caz, cîntărirea probei se face cu creuzetul acoperit cu un capac care închide cît mai bine.

În timp ce substanţa este încălzită direct pe flacără la roşu, şi pînă la greutatea constantă, pe lîngă apă ea pierde şi alţi componenţi volatili ca : CO_2 (cu excepţia carbonaţilor alcalini sau a $BaCO_3$), apoi O_2 SO_2, din sulfuri, componenţii organici etc.

Aceasta constituie *pierderea la ardere* sau *pierderea la calcinare*, care pentru unele substanţe iau valori caracteristice, oferind indicaţii asupra conţinutului în CO_2, H_2O etc.

Există substanţe care prin ardere nu se deshidratează complet sau nu se descompun în mod simplu, ci elementele apei reacţionează cu elementele substanţei, rezultînd un rest bazic stabil şi produse volatile acide. Aşa sînt, de exemplu, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ sau $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ care prin calcinare dau ZnO respectiv CaO, conform reacţiilor finale de deshidratare :



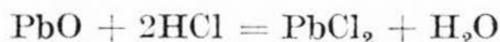
$$ZnSO_4 \cdot H_2O \rightarrow ZnO + H_2O + SO_3$$



$$CaCl_2 \cdot H_2O \rightarrow CaO + 2HCl$$

În aceste cazuri, unii componenți volatili (SO_3, HCl etc.) pot fi fixați prin adaosuri de diferite substanțe, de exemplu PbO. Pentru aceasta se amestecă substanța cîntărită cu PbO, calcinat în prealabil, în proporție de 1 : 5 sau 1 : 6. Amestecul se face cu ajutorul unei vergele subțiri de sticlă, iar deasupra amestecului se pune un strat de PbO. Se cîntărește din nou creuzetul, se calcinează la roșu închis și se determină pierderea de greutate care se raportează la % pentru substanța luată în analiză.

În aceste condiții, SO_3 este reținut ca $PbSO_4$, iar HCl, reacționînd cu PbO, pune în libertate o cantitate echivalentă de apă, conform reacției :



$$PbO + 2HCl = PbCl_2 + H_2O$$

Cantitatea de apă pusă în libertate este egală cu cantitatea de apă ce se găsea inițial în substanță în porțiunea disociată hidrolitic. Adaosul de PbO este neapărat necesar, atunci cînd se face determinarea directă a apei. Apa cedată de substanță prin încălzire este prinsă pe substanțe absorbante și cîntărită. În acest caz se întrebuințează o aparatură asemănătoare cu aceea folosită în chimia organică pentru determinarea hidrogenului și a carbonului, cînd pe lîngă PbO se mai întrebuințează : pulbere de fier pentru legarea sulfului și a arsenului, o spirală de argint pentru fixarea oxizilor de azot și a halogenilor etc.

Practic, se ia un tub de combustie din sticlă greu fuzibilă, lung de 40 cm și cu diametrul de 1,5 cm. La capătul dinspre vasul de absorbție se pune, între două dopuri de vată de sticlă, un strat lung de 8 cm, format dintr-un amestec în părți egale de PbO și PbO_2 (*5*) pulverizați nu prea fin și calcinați în prealabil. Pentru ca acest strat să nu astupe complete tubul, pulberea de oxizi de Pb se amestecă și cu mici flocoane de vată de sticlă (fig. 96). Substanța de analizat se cîntărește într-o nacelă (*4*) de porțelan și se introduce în tub, după stratul de oxizi de Pb. După nacelă se introduce un așa-numit corp de difuziune (*3*) format dintr-un tub de sticlă cu pereții subțiri, închis la ambele capete, cu diametrul potrivit în raport cu tubul de combustie. Corpul de difuziune are rolul de a împiedica un curent invers al vaporilor de apă.

Prin tubul de combustie circulă aer uscat. Aerul este suflat dintr-un rezervor de gaz sau este aspirat cu ajutorul unui dispozitiv hidraulic. Între rezervorul de gaz și tubul de combustie sînt intercalate : un vas spălător

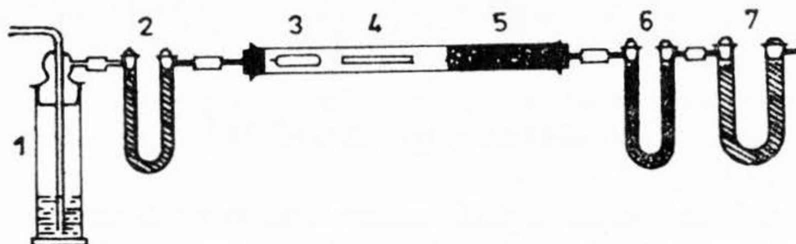


Fig. 96. — Aparat pentru dozarea apei.

cu H_2SO_4 (*1*) concentrat, care servește în același timp și ca numărător de bule, pentru a observa debitul curentului de aer și un tub mare în formă de U umplut cu $CaCl_2$ anhidră (*2*) granulată. Acest tub în U se leagă cu tubul de combustie printr-un dop de cauciuc care închide bine. De capătul celălalt al tubului, unde se evacuează aerul, se leagă tot printr-un dop de cauciuc un alt tub în U (*6*) de mărime potrivită, umplut cu $CaCl_2$ granulată

și anhidră. Acesta servește ca vas de absorbție și se cîntărește înainte și după determinare. Pentru siguranță, ca să nu se absoarbă vaporii de apă din atmosferă, tubul de absorbție este legat la rîndul lui cu un al treilea tub în U (7), umplut cu $CaCl_2$ granulată.

Încălzirea se face cu o flacără mică, care se mărește treptat, încălzindu-se întîi cu 1—2 becuri porțiunea din tubul de combustie care conține oxizii de Pb și apoi, cu alte 1—2 becuri, porțiunea de tub unde se află nacela cu susbstanța de analizat. Spre sfîrșitul operației se încălzește acest loc pînă la roșu închis și se deplasează flacăra pînă aproape de capătul tubului de combustie pentru a fi antrenată și apa ce eventual s-ar condensa la început în zonele reci ale tubului.

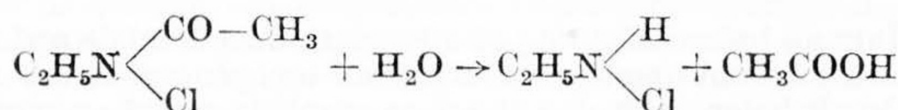
La sfîrșitul operației, după ce totul s-a răcit, în același curent de aer uscat, vasul de absorbție se detașează din aparatură, se închide fie prin rotirea dopurilor șlefuite care au un orificiu de trecere, fie cu tubușoare de cauciuc închise la rîndul lor cu cîte o vergea mică de sticlă, topită rotund la capete. Vasul de absorbție se lasă lîngă balanță 20—30 min și se cîntărește. Diferența de greutate reprezintă apa cedată de substanța analizată.

Clorura de calciu anhidră, cu care se umple vasul de absorbție poate conține săruri bazice (de exemplu, CaO) și pentru a nu reține CO_2 ce eventual s-ar degaja din substanță, se tratează în prealabil cu un curent de CO_2 uscat, timp de 15 min. Se închide și se lasă să stea așa mai multe ore, apoi se trece prin el un curent de aer uscat pentru a înlocui CO_2. Numai după această pregătire, vasul de absorbție este gata pentru determinări.

Timpul necesar pentru o determinare depinde de natura substanței și el variază de la caz la caz. Se fac 3—4 determinări și se ia media rezultatelor obținute, cînd valorile sînt apropiate.

În afară de metodele gravimetrice menționate, apa din substanțe se poate determina volumetric, fie acidimetric, fie folosind reactivul Karl Fischer.

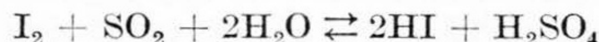
Dacă substanța se introduce într-un amestec de clorură de acetil și piridină dizolvat în dioxan sau toluen, are loc reacția :



$$C_2H_5N\begin{cases}CO-CH_3\\ Cl\end{cases} + H_2O \rightarrow C_2H_5N\begin{cases}H\\ Cl\end{cases} + CH_3COOH$$

și se titrează acidul acetic format.

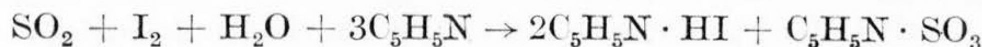
Reactivul Karl Fischer este un amestec de iod și SO_2, care dizolvați în metanol anhidru, reacționează cu urme de apă :



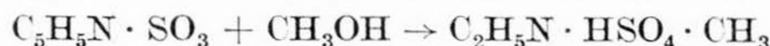
$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2HI + H_2SO_4$$

Se adaugă piridină pentru a împiedica reacția inversă. Reactivul este format din două soluții separate : a = SO_2 dizolvat în piridină și b = iod dizolvat în metanol.

Metanolul și piridina participă la reacție



$$SO_2 + I_2 + H_2O + 3C_5H_5N \rightarrow 2C_5H_5N \cdot HI + C_5H_5N \cdot SO_3$$



$$C_5H_5N \cdot SO_3 + CH_3OH \rightarrow C_2H_5N \cdot HSO_4 \cdot CH_3$$

Un amestec de cîte 0,5 ml din cele două soluții corespunde la cel puțin 3 mg apă.

Reactivii originali se pot păstra mai multe luni, feriți de umezeală. Se lucrează cu vase (biuretă, vas conic de titrare) uscate cu grijă și închise cu tuburi de $CaCl_2$ anhidră. Reactivul se adaugă repede și nu cu picătura, determinîndu-se aproximativ volumul de reactiv necesar într-o probă inițială. Intervalul de viraj de la galben la brun-roșu este relativ mare, de aceea punctul final se stabilește experimental la o culoare intermediară între galben și brun.

Pentru stabilirea titrului reactivului K. Fischer se folosesc două procedee: cu tartrat de sodiu dihidrat ca substanță etalon sau cu soluție de apă în metanol anhidru (uscat cu Na_2SO_4 anhidru).

— După primul procedeu, se introduce 0,2 g tartrat de sodiu dihidrat (cîntărit exact) în 20 ml metanol uscat. Titrarea se face sub agitare magnetică. Tartratul de sodiu conține 15,65 % apă, de unde se calculează f mg apă pentru 1 ml de soluție Karl Fischer, astfel

$$f = \frac{e \cdot 15,65}{a \cdot 100},$$

în care e = cantitatea cîntărită de tartat de sodiu dihidrat; a = ml din soluția K. Fischer utilizată.

Conținutul de apă în substanța de analizat se calculează astfel:

$$\% \; H_2O = \frac{n \text{ ml} \cdot \text{sol} \cdot \text{K.F.} \times f \times 100}{\text{substanța cîntărită}}.$$

— După al doilea procedeu, se fac două determinări:

1. 10 ml metanol uscat se titrează cu soluție K. Fischer pînă ce se stabilește o culoare între galben și brun, folosindu-se astfel a ml reactiv K.F.

2. Într-un balon cotat de 100 ml se introduce **1** ml de apă și se umple la marcă cu metanol titrat. Din amestecul omogenizat se iau **10** ml și se introduc în alt balon cotat de 100 ml, se umple la marcă cu metanol titrat și se omogenizează. Din acest al doilea amestec se face o titrare cu reactiv K.F. ca la (1). Acum se folosesc b ml reactiv. Deci, $(b-a)$ ml reactiv corespund la 0,01 g apă, astfel că *un mililitru de reactiv* corespunde la $\frac{0,01}{b-a}$ g apă.

Pentru determinarea conținutului de apă necunoscut, se introduce substanța cîntărită în piridină sau în metanol uscat și pe o parte alicvotă se determină apa, sau la altă cotă parte se adaugă un exces de reactiv K.F. și se retitrează cu metanol cu conținut cunoscut de apă.

Substanțele solide se extrag cu metanol, piridină sau formamidă și se determină apa în extract.

În prezența substanțelor colorate determinarea se face potențiometric (metoda „Dead-Stop").

Reactivul K. Fischer se folosește pentru determinarea apei pe substanțe organice și anorganice indiferent de starea lor de agregare, în gaze lichefiate etc.

X. Dozarea cationilor și a metalelor

X.1. Dozarea cationilor sub formă de halogenuri

Sub formă de clorură se pot doza metalele alcaline Na, K, mai greu Li din cauza volatilității mai mari a LiCl), dar mai ales Ag, apoi Hg_2^{2+} și mai rar Pb, din cauza solubilității destul de mari a $PbCl_2$ (1 : 105, la rece).

Metalele alcaline se transformă în cloruri prin evaporare cu HCl pînă la uscare, iar Ag^+, Hg_2^{2+} și Pb^{2+}, prin precipitare cu un mic exces de HCl.

a. *Dozarea metalelor alcaline sub formă de cloruri.* Se va trata mai jos cazul sărurilor alcaline solubile în apă fie sub formă de cloruri, fie sub forma altor săruri. Ultimele, prin evaporare cu HCl se pot transforma în cloruri. Volatilitatea clorurilor alcaline crește de la NaCl la LiCl; de aceea se va evita pe cît posibil dozarea litiului sub această formă. Cum aproape totdeauna în cursul analizei va fi vorba de dozarea Na^+ sau K^+ sau a ambilor ioni concomitent în prezență de NH_4Cl, se va descrie acest caz pentru sodiu.

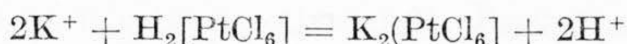
Se evaporă soluția pînă la uscare pe baia de apă, într-o capsulă de platină sau de porțelan cu pereți subțiri. Crusta de cristale, care se formează spre sfîrșitul evaporării, se sparge cu o spatulă sau cu o sîrmă groasă de platină. După ce s-a ajuns la uscare pe baia de apă, se încălzește mai departe 1–2 ore, în etuvă, la 130–150°, ținînd capsula acoperită cu un capac de platină sau de porțelan. După acest interval de timp se așază capsula acoperită pe un triunghi de platină sau de oțel îmbrăcat cu tuburi de cuarț și se încălzește direct cu flacăra unui bec, plimbînd mereu flacăra pînă ce nu se mai aud decrepitări. Se ridică apoi capacul pe care s-a sublimat o parte din NH_4Cl, se volatilizează prin încălzirea directă a capacului și apoi se pune deoparte. Se încălzește și capsula descoperită cu flacără oxidantă plimbată mereu, pînă ce nu se mai observă fum de NH_4Cl; capsula nu se încălzește decît cel mult pînă la roșu închis. Se evită o încălzire prelungită, pentru a nu avea pierderi prin volatilizarea NaCl și mai ales a KCl.

Se spală acum capacul cu puțină apă deasupra capsulei, se dizolvă toată sarea din capsulă și se filtrează pe un filtru cît mai des, pentru a îndepărta cantitățile mici de cărbune care se formează totdeauna din cauza combinațiilor bazice de piridină ce se găsesc în sărurile de amoniu întrebuințate în cursul analizei.

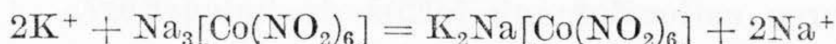
Soluția filtrată se prinde într-o capsulă mică sau într-un creuzet de platină, se adaugă cîteva picături de HCl, se evaporă pe baie de apă, se usucă în etuvă 1–2 ore la 130–150°, se încălzește direct cu flacăra pînă ce nu se mai aud decrepitări (cu creuzetul acoperit), se lasă să se răcească în exsicator și se cîntărește. Se repetă încălzirea cu flacăra pînă ce fundul creuzetului devine roșu închis, se răcește și se cîntărește pînă la

greutate constantă. Cînd se lucrează cu atenţie se obţin rezultate exacte. Pentru Na, $f = 0,3934$ ($\bar{1},59846$). Pentru K, $f = 0,5244$ ($\bar{1},71966$).

În acelaşi fel se procedează şi cînd ionii alcalini Na^+, K^+ şi Li^+ sînt împreună în aceeaşi soluţie, cum este cazul la apele minerale sau potabile. Din suma clorurilor se extrage întîi Li^+, apoi din rest se dozează K^+ sub formă de $KClO_4$ (v. mai jos) sau $K_2[PtCl_6]$ sau cu cobaltinitrit :



$$2K^+ + H_2[PtCl_6] = K_2(PtCl_6] + 2H^+$$



$$2K^+ + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2Na^+$$

În lipsa unui capac de platină sau de porţelan de mărime potrivită pentru capsula în care s-a făcut evaporarea clorurilor alcaline şi a clorurii de amoniu, se întrebuinţează o sticlă de ceas. Deoarece sticla de ceas nu se poate încălzi direct la flacără pentru a se îndepărta sărurile de amoniu depuse, atunci, după volatilizarea sărurilor de amoniu din capsulă, se dizolvă cu apă sărurile depuse pe sticla de ceas, deasupra capsulei şi se repetă operaţia de 2—3 ori, pînă cînd nu se mai observă fum de săruri de amoniu. Numai după aceasta se trece la dizolvare, filtrare şi la celelalte operaţii pînă la cîntărire.

Dozarea K sub formă de $KClO_4$. Soluţiile care conţin K^+ fără sulfaţi sau săruri de amoniu, se evaporă într-o capsulă de culoare închisă cu 20 ml $HClO_4$ 10%. La 0,5 g K sînt suficienţi 10 ml $HClO_4$ 20%. Se evaporă pe baia de apă pînă la vapori albi. Se reia cu apă şi puţin $HClO_4$ şi se evaporă din nou. După răcire se adaugă 15 ml alcool 96%, care conţine 0,2% $HClO_4$. Se filtrează pe creuzet filtrant şi se spală prin decantare cu acelaşi fel de alcool pînă ce filtratul evaporat nu mai lasă reziduu. Se usucă la 130°C şi se cîntăreşte $KClO_4$; $f = 0,2822$ ($\bar{1},45052$).

b. *Precipitarea şi dozarea Ag^+ sub formă de AgCl.* Clorura de argint este aproape insolubilă în apă la temperatura obişnuită ($PS_{25°} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ iar $S_{25°} = 1,5$ mg AgCl/l); în apă fierbinte este însă destul de solubilă ($S_{100°} = 21$ mg AgCl/l). Adaosul unei cantităţi mici de HNO_3 sau HCl micşorează solubilitatea AgCl pînă la urme, chiar la cald. Un exces mai mare de acid şi mai ales de HCl măreşte solubilitatea, odată cu creşterea concentraţiei. În soluţii apoase clorurile neutre dizolvă AgCl. Ţinînd seamă de aceste proprietăţi, pentru precipitarea AgCl se va proceda astfel :

Soluţia care conţine ioni Ag^+, destul de diluată (un volum de 100—150 ml), se acidulează cu 8—10 ml HNO_3 2n, se încălzeşte pînă aproape de fierbere şi se adaugă agitînd, picătură cu picătură, HCl diluat pînă ce nu se mai formează precipitat. Se continuă încălzirea şi cu agitarea pînă cînd precipitatul, cu aspect lăptos la început, devine brînzos, iar soluţia devine limpede. La acest punct se ajunge repede cu soluţiile cu un conţinut mare de argint. Prezenţa acidului azotic favorizează aglomerarea precipitatului coloidal la început şi împiedică formarea unor săruri de argint cu ionii CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-} ... care, eventual, ar fi prezenţi în aceeaşi soluţie. După încălzire se lasă soluţia cu precipitat să stea la întuneric pînă ce se răceşte complet, la temperatura obişnuită. Răcirea se face la întuneric, deoarece AgCl este sensibilă la lumină şi se descompune în clor şi argint, înnegrindu-se. Soluţiile prea diluate în ioni de argint dau uneori numai o opalescenţă şi de aceea, după încălzire şi

agitare, se lasă să stea la întuneric, peste noapte, pînă ce se aglomerează precipitatul și se clarifică soluția.

Înainte de filtrare se adaugă **1**—2 picături de HCl diluat pentru a controla dacă precipitarea s-a făcut cantitativ. Se filtrează apoi pe un creuzet filtrant cîntărit, se spală prin decantare cu apă rece acidulată cu cîteva picături de acid azotic, se aduce precipitatul în creuzet și se face reacția ionului Cl^- cu $AgNO_3$, în ultima porțiune de filtrat. Nu trebuie să se obțină decît o opalescență foarte slabă. Se spală apoi creuzetul cu precipitat cu puțină apă curată și se usucă 3/4 oră în etuvă sau în bloc de aluminiu la **130**—**150**°; se răcește în exsicator la întuneric și se cîntărește. Uscarea AgCl se repetă după **1**/2 oră pînă la greutate constantă.

Cînd cantitatea de AgCl este mai mică, după spălarea cu apă se mai poate spăla cu alcool și apoi cu eter, după care se usucă **15**—20 min în exsicator cu vid, evitîndu-se lumina și repetîndu-se uscarea pînă la greutate constantă.

Prin această metodă, atunci cînd se cîntăresc 0,2—0,4 g AgCl la o probă, se poate determina conținutul procentual de argint, fără prea mare greutate, cu o exactitate de ±0,2%; $f = 0{,}7526$ ($\bar{1}{,}87658$).

Curățirea creuzetului cu halogenuri de argint se face punînd în el Zn sub formă de pulbere și acid sulfuric diluat. AgCl se reduce la Ag care se dizolvă apoi cu acid azotic și se continuă spălarea creuzetului în mod obișnuit.

Ionul Ag^+ se poate doza și sub formă de AgBr, care este și mai insolubilă decît AgCl ($S_{20°} = 0{,}1$ mg AgBr/l), exact în aceleași condiții, folosind ca reactiv acidul bromhidric pur sau o soluție de KBr.

Pentru a aduce în soluție argintul metalic, aliajele și unele combinații cu Ag (în afară de halogenuri), acestea se dizolvă în acid azotic de concentrație potrivită ($d = 1{,}2$) sau, în cazul combinațiilor Ag cu S, în acid azotic concentrat. Acidul azotic se evaporă, se reia cu apă și se filtrează sulful aglomerat. Halogenurile și în special AgI, apoi AgCN, AgSCN și sulfosărurile naturale de argint, ($Ag_3[AsS_3]$, $Ag_3[SbS_3]$ etc.), se topesc cu sulf și Na_2CO_3, cînd Ag se transformă în Ag_2S, iar As și Sb trec în sulfosăruri solubile. Sulfosărurile se pot trata și cu brom: Ag se transformă în AgBr insolubilă, iar S, As și Sb trec, prin oxidare, în acizii respectivi. Pentru a îndepărta ganga insolubilă și conținută în bromură, aceasta se reduce prin ardere, în curent de hidrogen, iar Ag metalic se dizolvă în HNO_3 și se filtrează. (Metodele volumetrice, vezi p. 240 u.).

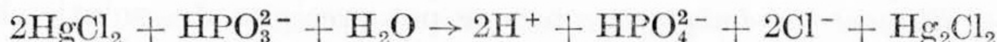
c. *Precipitarea și dozarea* Hg_2^{2+} *ca* Hg_2Cl_2. ($PS_{Hg_2Cl_2} = 1{,}2 \cdot 10^{-18}$). Într-o soluție (**50**—**100** ml) slab acidulată cu HNO_3 în care tot Hg se află sub formă de Hg_2^{2+} se adaugă **1** g fosfit de sodiu ($Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$) dizolvat în puțin HCl și apoi un mic exces de HCl. Se diluează cu apă la un volum aproape dublu și se lasă să stea **12** ore. Se filtrează pe creuzet filtrant, se spală cu apă slab acidulată cu HNO_3, apoi cu apă curată, se usucă la **110**° și se cîntărește; $f = 0{,}8498$ ($\bar{1}{,}92932$).

În loc de fosfit de sodiu se poate întrebuința triclorura de fosfor, care prin hidroliză în apă trece în acid fosforos:



$$PCl_3 + 3HOH \rightarrow 3HCl + H_3PO_3$$

iar ionul fosforos reduce $HgCl_2$ la clorură mercuroasă:



$$2HgCl_2 + HPO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2H^+ + HPO_4^{2-} + 2Cl^- + Hg_2Cl_2$$

(Metodă volumetrică, v. p. 249).

d. *Precipitarea și dozarea Pb^{2+} ca $PbCl_2$*. Se face foarte rar, deoarece $PbCl_2$ este destul de solubilă ($S_{20°} = 1$ g la 100 ml apă); într-o soluție care conține HCl se dizolvă mai puțin (0,291 g $PbCl_2$ la 100 ml apă ce conține 5% HCl).

X.2. Dozarea cationilor sub formă de oxizi

Cele mai multe elemente metalice bivalente, trivalente, polivalente (pămînturi rare), precum și elementele semimetalice ca Si, As, Sb și chiar Te, se pot doza sub formă de oxizi.

X.2.1. Carbonații, azotații și sărurile acizilor organici ale unor metale se pot transforma în oxizi prin simplă calcinare

Astfel se pot doza : Mg, Ca, Cu, Zn, Cd, Bi, Pb, Mn, Ni.

Pentru aceasta, se cîntărește substanța direct într-un creuzet de porțelan sau de platină și se calcinează cu atenție, mai întîi cu flacără mică, pînă la greutate constantă. Cu mai multă atenție se calcinează azotații, deoarece la încălzire puternică și bruscă ei pot exploda, împrăștiind substanța din creuzet. În unele cazuri este preferabilă precipitarea metalelor din soluțiile de azotați sub formă de carbonați sau carbonați bazici și transformarea lor ulterioară prin calcinare în oxizi.

— *Dozarea bismutului ca Bi_2O_3*. Soluția azotică, fără Cl^- sau SO_4^{2-}, care conține Bi^{3+} se diluează cu apă și neglijînd formarea azotatului bazic de bismut prin hidroliză, se tratează cu un foarte mic exces de $(NH_4)_2CO_3$. Nu se întrebuințează Na_2CO_3, sau K_2CO_3, deoarece aceștia dau un precipitat ce conține hidroxizi alcalini, iar cînd sînt în proporție mai mare dizolvă o parte din carbonatul bazic de bismut. În timpul tratării cu $(NH_4)_2CO_3$, paharul in care se face precipitarea se ține acoperit cu o sticlă de ceas, pentru a se evita pierderile care pot rezulta din cauza efervescenței ce are loc prin descompunerea carbonatului cu acidul soluției. Se încălzește încetul cu încetul pînă la fierbere pentru a îndepărta CO_2. După aceasta, se spală sticla de ceas deasupra paharului, care se lasă să stea un timp oarecare pe baia de apă, pentru depunerea precipitatului. Se filtrează prin filtru obișnuit și se spală cu apă fierbinte. Se usucă, se arde filtrul separat, cenușa se umezește cu 1—2 picături de acid azotic și se evaporă cu atenție. Se aduce tot precipitatul în creuzet și se calcinează ușor, apoi ceva mai puternic pînă la greutate constantă; $f = 0{,}8970$ ($\bar{1}{,}95279$).

— *Oxidul de calciu* rezultat prin descompunerea $CaCO_3$ sau a CaC_2O_4 precipitat se aduce la greutate constantă cînd este calcinat la cel puțin 900°. Răcirea CaO se face cu anumite precauții, într-un exsicator în care nu trebuie să pătrundă aer cu CO_2. Creuzetul se cîntărește după ce se introduce într-o fiolă de cîntărire cu dop șlefuit; $f = 0{,}7147$ ($\bar{1}{,}85412$). În exsicator, alături de $CaCl_2$ anhidră se pun și cîteva bucăți de NaOH solid, pentru fixarea CO_2 din aerul aflat în exsicator.

— *Elementele pămînturilor rare* se pot precipita din soluție de HCl 1 n cu oxalat de amoniu, sub formă de oxalați, care prin calcinare se transformă în oxizii respectivi de forma M_2O_3.

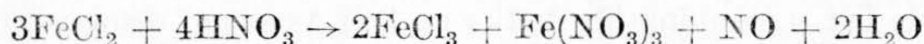
X.2.2. Precipitarea metalelor sub formă de hidroxizi și transformarea lor în oxizi

Considerațiile teoretice asupra precipitării metalelor cu hidroxizi au fost expuse în «Partea generală» (v. p. 89 u. și 108). După această metodă se pot doza : Fe, Al, Cr, UO_2, Mn, Th, Zr și elementele pămînturilor rare.

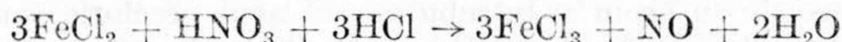
Pentru precipitarea hidroxizilor, reactivul cel mai des întrebuințat este amoniacul în soluție apoasă sau chiar sub formă de gaz, în prezență de NH_4Cl. Amoniacul neutralizează acidul din soluție (adăugat în cursul analizei, sau rezultat prin hidroliză în cazul ionilor trivalenți : Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}). Amoniacul se adaugă în exces foarte mic, deoarece un exces mare de amoniac poate să provoace peptizarea precipitatului de hidroxid. Prezența sărurilor de amoniu favorizează flocularea precipitatului, coloidal la început.

1. *Dozarea fierului ca Fe_2O_3.* Fierul se dozează aproape exclusiv ca oxid după precipitarea lui ca hidroxid. Fierul trebuie să se afle sub formă de ioni trivalenți, deoarece ionii Fe^{2+} nu precipită cantitativ și se formează parțial complecși cu amoniac, solubili în apă. Pentru aceasta, înainte de precipitare se oxidează. Oxidarea se face în volum mic cu 1 ml HNO_3 concentrat sau cu 10 ml apă de brom sau cu 1 ml apă oxigenată concentrată (perhidrol).

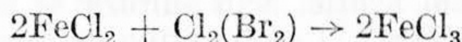
Reacțiile ce se produc sînt următoarele :



$$3FeCl_2 + 4HNO_3 \rightarrow 2FeCl_3 + Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$



$$3FeCl_2 + HNO_3 + 3HCl \rightarrow 3FeCl_3 + NO + 2H_2O$$

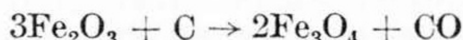


$$2FeCl_2 + Cl_2(Br_2) \rightarrow 2FeCl_3$$

Cu H_2O_2, oxidarea Fe^{2+} se face în mediu alcalin (NH_4OH, NaOH).

După oxidare, pentru 0,2 g Fe se adaugă 10 ml HCl (1 : 1), se diluează la 200 ml, spălînd în același timp cu stropitorul pereții paharului și sticla de ceas care a acoperit paharul. Se încălzește pînă la fierbere, apoi se îndepărtează flacăra și agitînd continuu, se adaugă încetul cu încetul soluție de amoniac în mic exces, astfel încît abia să i se simtă mirosul. Sărurile de amoniu necesare rezultă prin neutralizarea HCl adăugat la început. După ce precipitatul se depune și soluția de deasupra devine perfect clară și incoloră, se filtrează pe un filtru cu porii mai mari, se spală cu apă fierbinte prin decantare de mai multe ori, se aduce precipitatul pe filtru și se spală pînă ce nu se mai obține în filtrat reacția pentru ionii de clor. În apa de spălare se dizolvă puțin NH_4NO_3 și cîteva picături de hidroxid de amoniu. Aceștia micșorează foarte mult adsorbția ionilor străini. Pereții paharului se curăță de urmele de precipitat cu o bucățică de hîrtie de filtru de aceeași calitate, care se adaugă la precipitatul total. Filtrul cu precipitat se arde umed într-un creuzet de porțelan la o temperatură cît mai joasă și într-un curent bogat de aer. Cantitatea mică de Fe care a rezultat prin reducere în timpul arderii hîrtiei de filtru se reoxidează prin simplă ardere în aer. După ce s-a ars filtrul, se acoperă creuzetul și se încălzește la roșu deschis (800–900°) timp de 1/4 oră. Se controlează greutatea constantă. Exactitatea metodei merge pînă la $\pm$ 0,2% cînd se cîntărește 0,2–0,3 g Fe_2O_3 ; $f = 0{,}6994(\bar{1}{,}84473)$.

Posibilitățile de erori sînt următoarele:
Se obțin rezultate mai mici cînd precipitatul de $Fe(OH)_3$ n-a fost suficient spălat de ionii de clor, care ușurează volatilizarea fierului sub formă de $FeCl_3$.
Ionii citric, tartric, apoi glicerina, zahărul, dau cu ionii Fe^{3+} complecși stabili solubili, împiedicînd astfel precipitarea hidroxidului.
Se obțin rezultate mai mari cînd soluția de amoniac conține acid silicic rezultat prin dizolvarea sticlei în care se păstrează. De asemenea, din această cauză și pentru faptul că $Fe(OH)_3$ reține hidroxizii alcalini, nu se face precipitarea Fe^{3+} cu NaOH sau cu KOH. Hidroxizii alcalini se întrebuințează pentru precipitarea fierului numai în cazul separării Fe de Al, cînd $Fe(OH)_3$ se dizolvă și se reprecipită cu amoniac.
Erori pot rezulta și prin calcinare la temperatură prea ridicată și în atmosferă reducătoare (gazele de ardere ale flăcării), deoarece Fe_2O_3 poate trece în Fe_3O_4:



$$3Fe_2O_3 + C \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO$$

Curățirea creuzetului după dozarea fierului se face prin macerare cu HCl concentrat timp mai îndelungat, după ce cea mai mare parte din oxid a fost îndepărtată mecanic prin scuturare sau frecare cu o cîrpă uscată.
2. *Dizolvarea fierului și a combinațiilor lui.* Fierul metalic, oxizii, aliajele de fier și combinațiile de fier cu P și As se pot dizolva cu HCl concentrat sau diluat, cu apă regală sau cu apă de brom. Pentru dezagregarea oțelurilor speciale cu crom se întrebuințează acid percloric sau acid clorhidric cu adaos de KNO_3 sau $(NH_4)_2S_2O_8$. Oțelurile cu mangan se dezagregă în amestec de acid azotic, acid sulfuric și acid fosforic etc. Oxizii insolubili se topesc cu $KHSO_4$. Combinațiile de fier cu sulf se oxidează la rece, timp de o oră, cu un amestec din trei părți HNO_3 ($d = 1,4$) și o parte HCl ($d = 1,19$).
3. *Precipitarea Al^{3+} ca $Al(OH)_3$ și dozarea ca Al_2O_3.* Soluția care conține aluminiu se diluează la aproximativ 200 ml, se adaugă 5 g NH_4Cl (sau 5–8 ml HCl concentrat) și cîteva picături de roșu de metil (soluție 0,1% în alcool), se încălzește pînă aproape de fierbere, se îndepărtează flacăra (se neutralizează cea mai mare parte din acid cu amoniac), apoi se precipită $Al(OH)_3$ adăugînd, picătură cu picătură, din soluția de amoniac pînă ce indicatorul virează spre galben. Nu trebuie să se adauge NH_4OH în prea mare exces, deoarece cînd pH-ul soluției este de circa 9, $Al(OH)_3$ trece destul de ușor în soluție, sub formă de aluminat, rezultînd pierderi. După ce s-a făcut precipitarea se fierbe încă 2 min și se filtrează fierbinte. Fierberea nu trebuie să se prelungească deoarece prin aceasta — și mai ales în prezență de prea mult amoniac — $Al(OH)_3$ trece într-o formă gelatinoasă greu filtrabilă sau formează soluții coloidale. Se spală prin decantare și se aduce $Al(OH)_3$ pe filtru cu ajutorul unei soluții de 1–2% NH_4NO_3, care se neutralizează cu cîteva picături de NH_4OH în prezență de roșu de metil.
Filtrul cu precipitat se arde umed în creuzet de porțelan. După ce filtrul s-a transformat complet în cenușă se acoperă creuzetul și se calcinează peste 1 000°. La 1 200° sînt suficiente 10 min de calcinare. Calcinarea se face în cuptorul electric sau la suflător; în acest caz creuzetul trebuie să fie înconjurat de cărămidă refractară. Este necesară o calcinare

peste 1 000°, deoarece oxidul de aluminiu se prezintă sub mai multe modificații. Sub 900° rezultă Al_2O_3-γ, amorf, care fiind foarte higroscopic poate provoca în timpul răcirii și cîntăririi erori prin absorbția umidității din aer. Peste 1 000° oxidul-γ se transformă în Al_2O_3-α (corindon) cristalin, stabil la umiditate. Răcirea și cîntărirea se fac tot cu creuzetul acoperit. Procedîndu-se în condițiile menționate, se obțin rezultate precise pînă la ± 0,3% atunci cînd se cîntărește 0,2 g Al_2O_3; $f = 0,5291$ ($\bar{1}$,72357).

Precipitarea Al sub formă de $Al(OH_3)$ se poate face și cu KCNO după *metoda R. Ripan*, procedîndu-se la fel ca și pentru precipitarea cromului, unde metoda este descrisă în amănunt arătîndu-se și avantajele întrebuințării acestui reactiv. Printre altele se obține un Al_2O_3 stabil la umiditate, prin calcinare la o temperatură sub 900° (v. p. 267).

În prezență de ioni SO_4^{2-}, precipitatul $Al(OH)_3$ conține totdeauna sulfați bazici, care se descompun foarte încet, la 1 200°. În prezență de Mg, Na, K rezultă erori în plus, deoarece $Al(OH)_3$ reține aceste elemente. În aceste cazuri, spălarea precipitatului nu se poate face în mod obișnuit, ci imediat după filtrare, $Al(OH)_3$ se dizolvă în HCl diluat (1 : 1) și se precipită cu NH_4OH.

4. *Dizolvarea aluminiului și a combinațiilor lui.* Aluminiul metalic se dizolvă cel mai ușor în HCl diluat (1 : 5). În H_2SO_4 diluat se dizolvă foarte greu, iar în HNO_3, aproape deloc. Se dizolvă ușor, cu dezvoltare mare de căldură, în hidroxizi alcalini. Oxizii de aluminiu naturali (corindonul, safirul, rubinul etc.) nu sînt atacați de acizi decît extrem de puțin. De aceea se aduc în soluție prin topire cu NaOH sau $KHSO_4$.

5. *Dozarea altor cationi sub formă de oxizi.* Tot prin precipitare cu NH_4OH sub formă de hidroxizi și transformarea acestora în oxizi se pot doza: Cr, Bi, Be, Mn, UO_2, Sn, Ti, Zr, elementele pămînturilor rare, cîntărindu-se respectiv sub formă de: Cr_2O_3, Bi_2O_3, BeO, Mn_3O_4, U_3O_8, SnO_2, TiO_2, ZrO_2, iar pămînturile rare ca Ln_2O_3.

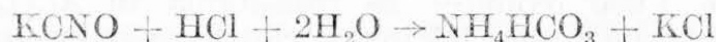
În cazul cromului trivalent pot surveni erori și datorită faptului că în exces de amoniac cromul trece în complecși amoniacali solubili. De aceea, excesul de amoniac trebuie abia să se observe după miros. Hîrtia de filtru trebuie să fie ceva mai densă, deoarece cromul are tendință și mai mare de a da soluții coloidale care trec prin filtru, iar la spălare adesea se peptizează. Spălarea se poate face tot cu o soluție 2% de NH_4NO_3 caldă sau numai cu apă fierbinte. După arderea filtrului se calcinează creuzetul acoperit, cu atît mai mult, cu cît în contact cu oxigenul din aer se formează ușor cromați care dau erori în plus. De aceea se recomandă să se calcineze în curent de hidrogen (atmosferă reducătoare).

6. *Metoda R. Ripan pentru dozarea cromului.* Reactivul este, ca și în cazul aluminiului, KCNO. Avantajul întrebuințării cianatului constă în aceea că se obține un precipitat granulos de $Cr(OH)_3$ care se poate spăla bine, avînd în același timp o capacitate de adsorbție mult mai redusă. De asemenea se micșorează timpul de încălzire, sfîrșitul reacției fiind indicat prin depunerea rapidă a precipitatului și limpezirea soluției. Condițiile de lucru sînt simple. La o soluție care conține sare de crom (aluminiu) — într-un volum de 200—250 ml pot fi 0,04—0,05 g Cr — se adaugă 2 g NH_4Cl și 0,3 g KCNO. Se încălzește la fierbere pînă ce are loc o degajare

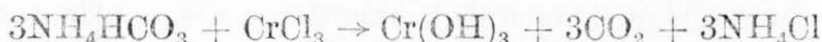
abundentă de gaz (CO_2 şi NH_3) (precipitare omogenă, v. p. 89 u., 108). Reacţiile ce au loc sînt următoarele:



$$CrCl_3 + 3HOH \rightarrow Cr(OH)_3 + 3HCl$$



$$KCNO + HCl + 2H_2O \rightarrow NH_4HCO_3 + KCl$$



$$3NH_4HCO_3 + CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 + 3CO_2 + 3NH_4Cl$$

Pe lîngă CO_2 se degajă şi NH_3 şi de aceea se va evita o fierbere îndelungată, pentru ca amoniacul rezultat să nu solubilizeze $Cr(OH)_3$. În orice caz, precipitatul se depune destul de repede, soluţia devenind aproape clară. Se filtrează la cald şi se spală cu apă fierbinte. Precipitatul se calcinează umed timp de o oră pe un bec obişnuit (Al în cuptor electric). Se cîntăreşte Cr_2O_3. Prin această metodă se pot obţine rezultate foarte precise: $f = 0{,}6843$ ($\bar{1},83522$).

Cromul hexavalent se poate reduce la crom trivalent, cu alcool în soluţie clorhidrică, menţinută la cald pe baia de apă pînă în momentul în care nu se mai simte miros de aldehidă (rezultată prin oxidarea alcoolului) şi de alcool. Numai după aceasta se precipită cromul cu soluţie amoniacală sau cu cianat. Reducerea se mai poate executa cu H_2S sau cu acid sulfuros (soluţie de SO_2).

7. *Dizolvarea cromului.* Cromul şi aliajele lui se dizolvă în acid clorhidric, în acid sulfuric diluat sau în acid percloric sub formă de săruri cromoase, care trec în săruri cromice fie prin barbotarea unui curent de aer, fie sub acţiunea unui oxidant oarecare. Combinaţiile cromului, insolubile în acizi, se aduc în soluţie prin topire cu NaOH şi $NaNO_3$. Topitura se reia cu apă şi cromul trece în soluţie ca cromat. Pentru aliajele cu crom sînt valabile indicaţiile date la combinaţiile fierului.

În locul metodei cu amoniac se pot folosi şi alte metode pentru dozarea elementelor trivalente din grupa sulfurii de amoniu. Toate însă au la bază acelaşi principiu: neutralizarea acidului rezultat prin hidroliza elementelor trivalente.

8. *Metoda cu acetat pentru Fe, Al şi Cr.* Sărurile de Fe, Al şi Cr se precipită cu acetat alcalin sub formă de complecşi hexa-acetato-trihidroxo-trimetalici: $[M_3Ac_6(OH)_2](OH)$, care prin fierbere se descompun şi precipită acetaţi bazici: $M(CH_3COO)_2OH$ sau $M(CH_3COO)(OH)_2$.

Această metodă se întrebuinţează mai ales pentru precipitarea Fe singur sau a celor trei elemente împreună. Ea nu este suficient de precisă pentru determinarea Al sau Cr separat. Deoarece precipitarea Fe, Al şi Cr după metoda cu acetat se face la un pH cuprins între 4 şi 5,3, iar pentru precipitarea elementelor bivalente, Mn, Zn, Ni, Co, este necesar un pH mai mare decît 6, metoda cu acetat se poate folosi şi pentru separarea elemenelor trivalente de cele bivalente. Pentru aceasta se procedează în felul următor:

La soluţia acidă care nu conţine mai mult de 0,2 g Fe, se adaugă 0,5 g NH_4Cl şi se evaporă pînă la uscare, pe baia de apă. Cînd soluţia nu mai degajă vapori acizi, se reia cu 20 ml apă; se adaugă pentru fiecare 0,1 g fier cîte 1,5 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ dizolvat în puţină apă şi se acidulează cu 2—3 picături soluţie 2n de acid acetic. Apoi se diluează la 300—350 ml şi se încălzeşte pînă la fierbere. Se lasă precipitatul să se depună şi se spală prin decantare de cinci ori cu apă fierbinte. Precipitatul se dizolvă în HCl cald şi se reprecipită cu amoniac. Soluţiile filtrate se colectează şi se prelucrează pentru elementele bivalente.

X.2.3. Precipitarea metalelor sub formă de complecși interni sau de ammine complexe și transformarea lor în oxizi (v. p. 95 u.)

Dimetilglioxima, cupferonul, mercapto-benz-tiazolul, piridina etc., dau cu unele metale complecși interni sau ammine complexe, care prin calcinare se transformă în oxizii respectivi.

1. *Formarea unor complecși interni* are loc astfel:

— Nichelul se precipită ca *nichel-dimetilglioximă* și se poate calcina la NiO; $f = 0{,}7858$ ($\bar{1}{,}89530$).

— *Cupferonul* (nitrozo-fenil-hidroxilamin-amoniu) precipită Al, Fe^{3+}, Cu, Ti, UO_2, Nb, Ta, Zr, Th, V, Sn, sub formă de complecși interni (v. p. 95 u.) În jurul elementului metalic se grupează 1,2,3 etc. molecule de cupferon, după valența metalului considerat. Acești complecși interni se descompun foarte ușor prin încălzire, iar prin calcinare pînă la greutate constantă se obțin oxizii respectivi.

Se dau mai jos cîteva exemple:

— *Precipitarea aluminiului cu cupferon.* Într-o soluție (200 ml) slab acidulată cu acizi minerali, cu un conținut de 0,1 g aluminiu, se adaugă la rece, agitînd, o soluție apoasă de 0,05% cupferon. Se spală cu apă care conține cupferon. Sărurile alcaline nu sînt adsorbite de precipitat. Precipitatul se arde umed, se calcinează și se cîntărește Al_2O_3.

— *Precipitarea cuprului* se face la fel. Precipitatul se spală întîi cu HCl 2n, apoi cu apă. Pentru îndepărtarea excesului de reactiv din precipitat, se spală cu o soluție diluată de Na_2CO_3 și nu cu NH_4OH în care complexul se dizolvă.

— *Cu cupferon* se poate precipita și fierul din soluții slab acide. Dacă se spală cu HCl 2 n și apoi cu apă, se poate separa fierul de aluminiu. Excesul de reactiv se poate îndepărta cu NH_4OH diluat. Dacă fierul este singur, precipitatul se poate spăla cu apă curată.

2. *Metoda Gh. Spacu și M. Kuraș.* Prin tratarea soluțiilor apoase sau alcoolice ale sărurilor solubile de Cu, Cd, Bi, Pb etc., cu soluții alcoolice de 5% *mercapto-benz-tiazol* precipită complecși interni, care pot fi transformați prin calcinare în oxizii respectivi. De exemplu, pentru precipitarea cuprului cu mercapto-benz-tiazol, la soluția neutră, slab acetică sau amoniacală, se adaugă un exces de reactiv și se încălzește pînă ce precipitatul galben-portocaliu se aglomerează, iar soluția de deasupra rămîne clară. Se filtrează fierbinte, se spală cu apă fierbinte și se usucă filtrul cu precipitat la 110—120°. Se arde filtrul separat și, după ce se adaugă în creuzet tot precipitatul se calcinează la CuO; $f = 0{,}7989$ ($\bar{1}{,}90250$).

În soluții acide, reacția este specifică pentru Cu care se poate separa de Cd, Zn, Co, Ni, Mn, de metale alcalino-pămîntoase, de Mg și de metale alcaline. Prezența Ag, Au, Hg, Tl, Pb și Bi împiedică această reacție. Cînd se află singure, se pot doza în același mod Pb, Tl, Bi și Au. Complexul cu Au se reduce prin calcinare la Au metalic.

În soluție amoniacală se poate doza și Cd, prin precipitare cu o soluție amoniacală de mercapto-benz-tiazol.

3. *Amminele complexe* ale elementelor metalice bivalente cele mai ușor de obținut sînt acelea cu piridină și tiocianat, cum a arătat *Gh. Spacu.* Aceste ammine au forma $[M^{2+}Py_{2-4}](SCN)_2$, în care M^{2+} poate fi Cu, Ni,

Zn, Co, Cd, Mn. Prin calcinarea unora dintre ele, se obţin oxizii respectivi care se cîntăresc. În cele ce urmează se dau cîteva exemple.

4. *Dozarea cuprului după metoda Gh. Spacu.* În soluţia apoasă (100—125 ml), neutră sau slab acidă, conţinînd 0,05—0,08 g Cu în stare de ioni, se toarnă agitînd, la temperatura obişnuită (sau după ce a fost încălzită pînă la fierbere şi apoi îndepărtată de pe flacără), circa 1 ml piridină, astfel ca această bază să fie în exces. Soluţia se colorează în albastru închis. După aceasta se adaugă 0,2—0,3 g NH_4SCN solid sau dizolvat în foarte puţină apă. Rezultă un precipitat verde cu compoziţia $[CuPy_2(SCN)_2]$. Se agită puternic pentru ca precipitatul să se aglomereze şi să se poată filtra uşor. Se poate filtra imediat cînd precipitarea s-a făcut la rece, sau după răcirea soluţiei cînd precipitarea s-a făcut la cald şi se spală cu o soluţie apoasă care conţine 3 g NH_4SCN şi 30 picături de piridină la litru. Precipitatul se arde umed şi din CuO se deduce conţinutul procentual de Cu; $f = 0{,}7989$ ($\bar{1}{,}90250$).

În mod asemănător se procedează şi pentru *dozarea nichelului*, cînd rezultă un precipitat albastru azur de forma $[NiPy_4](SCN)_2$. În cazul zincului, la un volum mai mic (30—60 ml) se adaugă întîi NH_4SCN şi apoi piridină, rezultînd un precipitat alb de forma $[ZnPy_2(SCN)_2]$. În ambele cazuri, complecşii se transformă prin calcinare în oxizii respectivi, NiO şi ZnO. În timpul calcinării, prin descompunerea acestor tiocianaţi complecşi se formează întîi sulfurile corespunzătoare CuS, NiS şi ZnS, care trebuie calcinate spre sfîrşit, mai mult timp, cu suflătorul în contact cu aerul, pentru a fi transformate în oxizi. Numai la urmă se calcinează cu creuzetul acoperit.

Pentru microdeterminări, după *Gh. Spacu* şi *C. Macarovici*, cuprul se poate precipita sub formă de $[CuBzd(SCN)_2]$ sau $[CuTld(SCN)_2]$ (Bzd = benzidină, Tld = tolidină) şi apoi prin calcinare se transformă în CuO. La 50—75 ml soluţie apoasă care conţine Cu^{2+} (cel mult 0,01 g), se adaugă la rece 40—50 ml dintr-o soluţie apoasă 1% NH_4SCN şi, agitînd, 10—20 ml dintr-o soluţie alcoolică de benzidină (sau tolidină). Se formează imediat un precipitat albastru închis care se filtrează repede pe hîrtie de filtru cu porii mari, se spală de 4—5 ori cu apă şi se calcinează umed sau uscat, la CuO. Cu tolidină se obţin rezultate ceva mai mici, dar cu benzidină rezultatele sînt foarte bune.

Unele elemente, cum sînt Cu şi Mn, se pot precipita întîi sub formă de sulfuri şi transforma apoi, prin calcinare, în oxizii respectivi. Sulfurile precipitate se calcinează în stare umedă, cu atenţie, spre a nu se topi. Oxizii rezultaţi conţin adesea puţin sulfat, de aceea rezultatele sînt ceva mai mari. La precipitarea şi filtrarea sulfurilor trebuie luate anumite precauţii (v. p. 87).

X.3. Dozarea cationilor sub formă de sulfaţi

Clorurile, azotaţii, carbonaţii, sulfurile, cianurile, rodanurile şi sărurile acizilor organici volatili ale multor elemente — Li, Na, K, Mg, Ca, Cd, Zn, Mn, Co — se pot transforma, prin evaporare cu acid sulfuric, în sulfaţi care se cîntăresc ca atare. Pentru aceasta, soluţiile sărurilor de mai sus, aflate într-o capsulă de porţelan sau de platină, se evaporă pe baie de apă pînă la uscare. Reziduul se dizolvă în puţină apă rece, i se adaugă 0,5—2 ml H_2SO_4 concentrat în exces şi se evaporă din nou, întîi pe baie

de apă, apoi pe baie de aer, pînă ce nu se mai dezvoltă vapori albi, denși, de acid sulfuric. După aceasta, se dizolvă în puțin acid sulfuric diluat, eventual se filtrează de particulele de cărbune și soluția se aduce într-un creuzet de porțelan sau de Pt, unde se evaporă acidul sulfuric din nou, iar reziduul se arde pînă la roșu închis (mai precis, sulfații alcalini între 400—450°, sulfații de Cd, Zn, Mn, Co, între 400—500°, iar sulfatul de calciu între 500—600°).

Ionii de *stronțiu, bariu* și *plumb* se precipită ca sulfați, se filtrează, se calcinează și se cîntăresc.

a. *Dozarea bariului sub formă de* $BaSO_4$ ($PS_{BaSO_4} = 1{,}08 \cdot 10^{-10}$; $S_{18°} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ g/l). Soluția (100—200 ml) care conține Ba^{2+}, slab acidulată cu HCl, se încălzește la fierbere și se tratează agitînd cu o soluție fierbinte de acid sulfuric 0,1 n, picătură cu picătură. După răcire înceată într-un loc călduț, precipitatul se depune și soluția de deasupra devine perfect clară. Se controlează dacă precipitarea este completă și apoi se filtrează pe o hîrtie de filtru deasă. Se spală prin decantare de 3—4 ori și se aduce pe filtru cu apă fierbinte conținînd cîteva picături de H_2SO_4 0,1 n; la urmă se spală de trei ori cu apă curată. Filtrul cu precipitat se arde umed și se calcinează la 600—700°, nu prea mult timp; $f = 0{,}5885$ ($\bar{1}{,}76972$).

Sulfatul de bariu se poate filtra pe creuzet filtrant și după spălare cu apă, se spală cu alcool și eter și se usucă în vid, sau la 105—110°.

Stronțiul se poate precipita în același mod, dar din cauză că solubilitatea $SrSO_4$ este mai mare ($PS_{SrSO_4} = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$; $S_{18°} = 11{,}4 \cdot 10^{-3}$ g/l), se adaugă soluției cu precipitat, înainte de a o lăsa să se răcească, un volum egal de alcool, volumul inițial fiind de 80—100 ml, apoi se spală cu alcool 50% conținînd cîteva picături de H_2SO_4 0,1 n, iar la urmă, numai cu alcool curat.

b. *Dozarea plumbului sub formă de* $PbSO_4$ ($PS_{PbSO_4} = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$; $S_{18°} = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$ g/l). La soluția care conține Pb^{2+}, slab acidulată cu acid azotic, se adaugă 2—3 ml de H_2SO_4 conc. și se evaporă într-o capsulă mai întîi pe o baie de apă, apoi pe o baie de aer, pînă ce acidul sulfuric este îndepărtat în cea mai mare parte. Evaporarea se face sub nișă! Prin această evaporare se elimină tot acidul azotic sau acidul clorhidric. Cînd HCl este în cantitate mare, se recomandă evaporarea lui înainte de a adăuga acidul sulfuric, deoarece în caz contrar, $PbSO_4$ conține multă $PbCl_2$.

Reziduul din capsulă, încă umed de acid sulfuric concentrat, după răcire se reia cu 30—40 ml apă, se adaugă 15—20 ml alcool, se agită și apoi se lasă în repaus. După cîteva ore se filtrează pe un filtru de hîrtie, se spală cu o soluție de alcool 50% ce conține puțin acid sulfuric diluat și la urmă cu alcool curat. Se usucă și se arde filtrul separat (v. p. 129). Pb rezultat prin reducere se dizolvă în acid azotic, se evaporă, i se adaugă cîteva picături de acid sulfuric diluat și se evaporă din nou. Se aduce în creuzet tot precipitatul și se calcinează ușor, pînă ce nu se mai observă vapori albi denși.

$PbSO_4$ se poate filtra și pe creuzet filtrant, care se poate calcina într-o capsulă mică de porțelan sau, după ce s-a spălat bine cu alcool curat, se usucă în etuvă la 110° sau, dacă se spală cu alcool și cu eter, se usucă în vid. Calcinarea $PbSO_4$ se face la temperatura de 500—600°.

Creuzetele în care s-a calcinat ori s-a filtrat sulfat de bariu, de stronțiu sau de plumb, se curăță întîi cu o spatulă, apoi se încălzesc cu H_2SO_4 concentrat.

X.4. Dozarea cationilor sub formă de sulfuri

Toate elementele grupei a doua analitice și o parte din grupa a treia se pot precipita sub formă de sulfuri. Dintre acestea însă, numai Hg, Bi, As, Sb, Cu, Mn și Zn se dozează sub formă de sulfuri. Pb, Cd, Sn, Mo, Ni, Co, Fe se precipită sub formă de sulfuri numai atunci cînd trebuie să fie separate de alte elemente, însă nu se cîntăresc ca sulfuri, ci se transformă în sulfați sau oxizi etc. (v. p. 87 u. și 105).

a. *Dozarea mercurului cu HgS* ($PS_{HgS} = 4 \cdot 10^{-53}$ la 18°). Soluția (100—200 ml) care conține Hg^{2+}, acidulată cu 1—2 ml HCl concentrat, se precipită la rece cu H_2S care se lasă să treacă pînă ce soluția de deasupra precipitatului este perfect clară. Soluția nu trebuie să conțină mult HNO_3 și nici clor liber, deoarece acești oxidanți separă mult sulf elementar din H_2S, impurificînd precipitatul.

Filtrarea se face pe creuzet filtrant și se spală cu apă fierbinte pentru a îndepărta sărurile, apoi cu puțin alcool pentru a îndepărta apa. Pentru a îndepărta puținul sulf ce se precipită odată cu HgS, se spală de patru ori cu CS_2, proaspăt distilată, iar sulfura de carbon se îndepărtează printr-o nouă spălare cu alcool și apoi cu eter. Precipitatul se usucă la 110° sau în vid la temperatura obișnuită; $f = 0,8622$ ($\bar{1},93561$).

Dacă soluția de mercur conține cantități mari de oxidanți care ar separa mult sulf, ea se tratează întîi cu Na_2CO_3 și apoi se adaugă un mic exces de $(NH_4)_2S$ incoloră. Dacă se adaugă acum NaOH pur și se încălzește soluția, atunci HgS trece în soluție sub formă de Na_2HgS_2. Pe urmă se adaugă NH_4NO_3 și se fierbe. Sulfosarea solubilă se scindează din nou în HgS și NH_4HS și sulfura de mercur obținută astfel se filtrează foarte ușor. Se continuă apoi spălarea și uscarea procedînd ca mai sus.

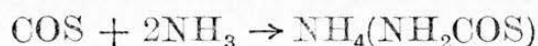
Precipitarea Hg^{2+} ca HgS cu tiocarbamat de amoniu (v. p. 94). 0,2 g sare de Hg(II) se dizolvă în 10—15 ml HCl 1 n și se diluează cu apă pînă la 150—200 ml. Se încălzește la aproximativ 60° și se adaugă sub agitare 0,25 g tiocarbamat de amoniu, $(NH_2COS)NH_4$, în mici porțiuni. Se precipită imediat HgS, în timp ce soluția spumează din cauza degajării de CO_2. După cîteva minute precipitatul se depune și se poate filtra imediat, spălîndu-se și uscîndu-se după cum s-a arătat la precipitarea cu H_2S.

Prepararea tiocarbamatului de amoniu. Într-un flacon cu două gituri se introduce H_2SO_4 50%. Dintr-o pîlnie picătoare se lasă să picure cu încetul o soluție saturată de NH_4SCN. Are loc reacția:



$$NH_4SCN + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow COS + (NH_4)_2SO_4$$

Alături de oxisulfura de carbon, COS, rezultă și mici cantități de CO_2, SO_2, S, H_2S și CS_2. Oxisulfura de carbon se conduce printr-un tub (v. fig. 97) într-un vas de spălare ce conține o soluție de sulfat de cupru acidulată cu acid sulfuric, pentru absorbția H_2S. Apoi COS trece printr-un tub în formă de U umplut cu cărbune activ, în care este reținut sulful și, mai departe, gazul trece printr-un vas de spălare conținînd H_2SO_4 concentrat, care reține apa. La urmă, COS intră într-un vas conic închis care conține alcool absolut saturat cu NH_3. Aici se formează tiocarbamatul de amoniu, care se depune sub forma unei pulberi albe:



$$COS + 2NH_3 \rightarrow NH_4(NH_2COS)$$

Sarea se păstrează într-un borcan brun, ferită de aer și la o temperatură cît mai scăzută; altfel se descompune ușor cu separare de sulf.

b. *Dozarea Bi, Pb, Cd ca sulfuri.* Bi_2S_3 și PbS se precipită tot din soluții clorhidrice, însă calde, prin trecere de H_2S pînă la răcire. După filtrare se spală cu soluție slab clorhidrică saturată cu H_2S.

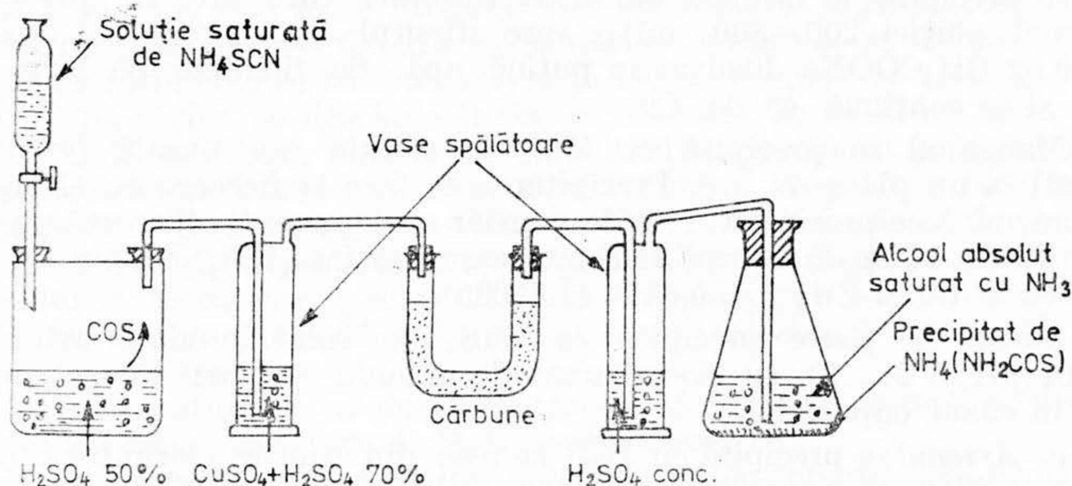


Fig. 97. — Aparat pentru prepararea tiocarbamatului de amoniu.

Bi_2S_3 filtrată pe creuzet filtrant se cîntărește ca atare. PbS filtrată pe hîrtie de filtru se dizolvă în HCl 4 n cald și se transformă în $PbSO_4$. La fel se procedează și pentru Cd, nmai că este preferabil ca CdS să se separe din soluția care conține acid sulfuric (2—3 ml H_2SO_4 la 100 ml soluție). CdS se transformă și se cîntărește ca $CdSO_4$.

Bismutul se poate precipita ca sulfură cu tiocarbamat de amoniu, procedîndu-se ca și la mercur.

Pentru precipitarea CdS, se adaugă tiocarbamatul de amoniu la soluția ce conține Cd^{2+}, dar aciditatea acesteia nu trebuie să fie mai mare decît 0,1 n (pH = 1 . . . 2). Mai departe se procedează ca și la precipitarea cu H_2S.

c. *Dozarea cuprului sub formă de Cu_2S.* Soluția care conține Cu^{2+}, acidulată pînă ce concentrația acidului ajunge la 4 n HCl sau H_2SO_4 (volumul 200—300 ml) se încălzește pînă la fierbere și apoi se trece prin ea H_2S pînă la răcire. Se filtrează pe hîrtie de filtru și se spală de șase ori cu o soluție de acid acetic 4—5% saturată cu H_2S, apoi de două ori cu apă saturată cu H_2S.

Sulfura cuprică ($PS_{CuS} = 1 \cdot 10^{-42}$) se arde umedă și se transformă în CuO, sau se usucă; se arde filtrul separat, apoi cenușa și precipitatul se pun într-un creuzet Roose din porțelan poros (v. p. 128), se adaugă 1—2 g sulf curat și se arde în curent de hidrogen timp de 15 min, pînă ce excesul de sulf se volatilizează. Se lasă să se răcească tot în curent de hidrogen și se cîntărește Cu_2S; $f = 0{,}7986$ ($\bar{1}{,}90234$).

Precipitarea CuS cu tiocarbamat de amoniu. La soluția sării de cupru (100 ml) se adaugă 1 ml HCl 10%. Cu^{2+} se precipită cu 0,4 — 0,5 g $NH_4(NH_2COS)$ sub forma unui precipitat alb. Prin fierbere, precipitatul trece cantitativ în CuS, se filtrează la cald și se spală cu apă conținînd H_2S. Mai departe se procedează ca mai sus.

Precipitarea CuS cu tioacetamidă ($CH_3CS \cdot NH_2$) (v. p. 93). Soluția care conține Cu^{2+} se acidulează cu H_2SO_4 pînă la o concentrație 3—6 n

H_2SO_4. Se încălzește la fierbere și se adaugă o soluție apoasă de 2% tioacetamidă, în mic exces. Se separă imediat un precipitat ce trece de la alb spre brun închis. După aceasta, se lasă cîteva minute în repaus și apoi se filtrează. Se spală cu apă și se calcinează umed, cîntărindu-se sub formă de CuO, sau se prelucrează prin altă metodă.

d. *După metoda Roose se determină și Zn și Mn* ca sulfuri. ZnS se precipită în soluția sulfurică fierbinte care are un pH = 2,5 (volumul soluției 200—300 ml); spre sfîrșitul precipitării se adaugă 0,5—0,6g CH_3COONa dizolvat în puțină apă. Se filtrează pe hîrtie de filtru și se continuă ca la Cu.

Manganul se precipită ca MnS în soluție amoniacală (volumul 100 ml) la un pH = 7 ...8. Precipitarea se face la fierbere cu $(NH_4)_2S$, incoloră, pînă ce precipitatul verde murdar se depune. Se filtrează pe hîrtie de filtru, se spală cu apă fierbinte care conține $(NH_4)_2S$, apoi se continuă ca la Cu și Zn; f = 0,6315 ($\bar{1}$,80034).

Zincul se poate precipita ca ZnS din soluțiile slab acidulate cu HCl (pH = 2...3), cu tiocarbamat de amoniu sau cu tioacetamidă, ca și în cazul cuprului.

e. *Arsenul* se precipită cu H_2S la rece din soluție clorhidrică (HCl 5—6n), se filtrează pe creuzet filtrant, se spală de 6—8 ori cu apă fierbinte de două ori cu alcool, cu sulfură de carbon și din nou cu alcool, se usucă la 105° și se cîntărește ca As_2S_3; f = **0,6090** ($\bar{1}$,78463).

Pentasulfura de arsen, As_2S_5, se obține din soluție puternic clorhidrică (un volum soluție + două volume HCl concentrat), la 0°C și cu H_2S sub presiune (2 ore în flacon închis). Se spală cu apă rece, apoi cu alcool, se usucă și se cîntărește; f = **0,4831** ($\bar{1}$,68404).

De obicei, As^V se reduce la As^{III} cu SO_2 în prezență de puțină iodură de amoniu. Pentru aceasta, soluția care conține As^V se acidulează cu H_2SO_4 pînă la o concentrație 2n, se adaugă cîteva cristale de iodură și 1 ml soluție de sulfit acid concentrat, apoi se fierbe jumătate de oră.

f. *Stibiul* se precipită întîi la rece cu H_2S din soluția acidulată cu HCl pînă la o concentrație 3n (volumul soluției 250—350 ml), apoi se încălzește la fierbere și se trece iarăși H_2S pînă ce se răcește. Se filtrează pe creuzet filtrant, se spală ca și la Cu și se usucă timp de două ore la 280—300° într-un bloc de aluminiu în curent de CO_2. Răcirea se face în același bloc, tot în curent de CO_2. Prin această operație, sulful înglobat de Sb_2S_3 se volatilizează (f = **0,7169**) ($\bar{1}$,85546).

Precipitarea Sb_2S_3 cu tiocarbamat de amoniu. **0,1**—0,2 g sare de stibiu se dizolvă în **100**—150 ml soluție de HCl 3 n și se încălzește la 80—90°, apoi se adaugă în mici porțiuni 0,2 g tiocarbamat de amoniu. După două minute, precipitarea este terminată. Se fierbe cîteva minute și se filtrează, procedîndu-se mai departe ca la precipitarea cu H_2S.

g. *SnS* sau *SnS_2* se transformă prin calcinare în SnO_2 care se cîntărește. Precipitarea se face în soluție slab clorhidrică (pH = 3,5). Se spală cu soluție diluată de NH_4NO_3 (f = **0,7877**) ($\bar{1}$,89636).

Soluția în care se face precipitarea sulfurii de staniu nu trebuie să fie prea acidă, deoarece atunci precipitarea nu este completă. După calcinarea sulfurii la **1 000°** se adaugă puțin carbonat de amoniu și se calcinează din nou. Prin aceasta se îndepărtează urmele de SO_3 din sulfatul format prin arderea sulfurii.

Sulfura de staniu se poate precipita cu tiocarbamat de amoniu, ca în cazul stibiului, sau cu tioacetamidă.

h. *Molibdenul* se precipită cu H_2S sub presiune în sticle speciale de presiune (v. p. 107). Sulfura de molibden se transformă la 450° în MoO_3; $f = 0{,}6667$ ($\bar{1}{,}82391$). Practic se procedează astfel: soluția ce conține molibdat alcalin sau de amoniu, acidulată cu H_2SO_4 pînă la o concentrație de 1n (volumul soluției 200 ml), se introduce în sticla de presiune (fig. 37) și se încălzește pe baia de apă pînă la fierbere. În soluția fierbinte se introduce H_2S și se lasă să se răcească sub presiune de H_2S. Apoi se închide sticla de presiune, se fixează în armătura metalică, se învelește într-o cîrpă, se introduce în baia de apă și se încălzește pînă la fierbere, circa o oră. După răcire, se deschide sticla, se filtrează, se spală cu apă cu H_2S și acidulată cu H_2SO_4 pînă la 0,2%. Filtrul cu precipitat se introduce într-un creuzet și se usucă la 100°. Apoi creuzetul acoperit se încălzește cu flacără mică pînă ce se arde complet filtrul. Se îndepărtează capacul și se calcinează mai departe la temperatură cît mai joasă pînă ce ard resturile filtrului și MoS_3 brună se transformă în MoO_3 sub formă de ace albe. Cînd nu se mai dezvoltă SO_2, calcinarea se consideră terminată. După răcire se cîntărește.

Temperatura de calcinare nu trebuie să se ridice peste 450°, deoarece peste această temperatură MoO_3 sublimează.

Un procedeu mai sigur din punct de vedere practic este următorul: soluția cu molibdat se tratează cu amoniac și se adaugă sulfură de amoniu galbenă în exces sau se introduce H_2S direct. Astfel se formează sulfomolibdatul de amoniu roșu $(NH_4)_2MoS_4$. Introducînd H_2S mai departe, se acidulează soluția cu H_2SO_4, cînd precipită MoS_3. Se lasă să se depună peste noapte și a doua zi se filtrează. Se spală mai întîi cu apă slab acidulată cu H_2SO_4, apoi cu alcool 5%, pînă ce dispare reacția pentru $(NH_4)_2S$. Uscarea și calcinarea se fac ca la primul procedeu.

i. *Nichelul* și *cobaltul* se precipită la cald din soluții (volumul soluției 200 ml) neutre inițial, la care se adaugă 4 g acetat de amoniu și 4 ml acid acetic. Se mai adaugă 5 ml soluție de Na_2SO_3 5% pentru flocularea și depunerea sulfurii coloidale. Precipitatul se spală cu acid acetic 95% care conține H_2S și apoi se dizolvă în apă regală. Nichelul se transformă în nichel-dimetilglioximă, iar cobaltul în sulfat (v. X.2.3; X.3; X.9).

X.5. Dozarea cationilor ca fosfați sau pirofosfați

Ionii de Mg, Zn, Mn, Co, Cd, Al, Pb precipită ca fosfați metalici din soluțiile lor neutre sau slab acide prin adaos de $(NH_4)_2HPO_4$. Pentru unii din ionii menționați, această precipitare se efectuează în prezența sărurilor de amoniu. Precipitatele, uneori cu un conținut de apă de cristalizare și cu formula generală: $MNH_4PO_4 \cdot xH_2O$ se usucă, apoi se cîntăresc ca atare sau, prin calcinare, se transformă în pirofosfați $M_2P_2O_7$. Numai bismutul din soluții acide precipită sub formă de $BiPO_4$, care nu se mai transformă prin calcinare moderată.

a. *Magneziul.* Într-o soluție de 100–150 ml conținînd 0,01–0,1g Mg, se dizolvă 5 g NH_4Cl, care împiedică precipitarea $Mg(OH)_2$ și se acidulează slab. Se adaugă apoi $(NH_4)_2HPO_4$ într-un exces de circa 10% și soluția clară se încălzește la fierbere. În timpul fierberii, în prezență de fenolftaleină, se picură amoniac 5% pînă ce soluția se colorează în roșu (pH=9...10). Mg precipită ca $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Se lasă pe baia de apă 1/2 oră, agitîndu-se mereu. După răcire se adaugă încă 25 ml NH_4OH

concentrat și se lasă să stea 2—3 ore. Prin aceasta, precipitatul devine cristalin și se poate filtra pe hîrtie de filtru sau pe creuzet filtrant. Se spală cu o soluție de amoniac 2,5%. În cazul filtrării pe creuzet filtrant, se spală cu alcool și eter și se usucă în vid sau la 110°C, cîntărindu-se ca $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$; $f = 0,09907$ ($\bar{2},99596$). În cazul filtrării pe hîrtie de filtru, se arde filtrul separat și se calcinează între 900 și 1100°, formîndu-se $Mg_2P_2O_7$; $f = 0,2184$ ($\bar{1},33931$).

b. *Zincul*. Într-o soluție de 100—150 ml care conține 0,03—0,16 g Zn se adaugă 5 g NH_4Cl și 5—10 ml soluție de CH_3COONa 2n. Dacă soluția este inițial acidă, se neutralizează cu NH_4OH. Se încălzește pe baie de apă și se picură 10—20 ml dintr-o soluție de $(NH_4)_2HPO_4$ 10%. În aceste condiții precipită $ZnNH_4PO_4$ anhidru. După ce s-a menținut două ore pe baia de apă, precipitatul devine cristalin. Se filtrează pe creuzet filtrant sau pe hîrtie de filtru, se spală cu o soluție de $(NH_4)_2HPO_4$ 0,1% întîi caldă și apoi rece și la urmă numai cu apă rece, cu alcool și eter. Se usucă în vid sau la 130°C și se cîntărește ca $ZnNH_4PO_4$; $f = 0,3364$ ($\bar{1},56395$). Se poate calcina la 800—900° și atunci se transformă în $Zn_2P_2O_7$, cînd se cîntărește ca atare; $f = 0,4290$ ($\bar{1},63245$).

c. *Manganul, cobaltul și cadmiul*. Manganul precipită cu $(NH_4)_2HPO_4$ și în prezență de puține săruri de amoniu. Cobaltul și cadmiul, însă, se precipită în absența sărurilor de amoniu, deoarece fosfații rezultați se dizolvă în prezența lor. Respectînd aceste condiții, procedeul de precipitare este asemănător cu cel anterior și anume: la soluțiile slab acide sau mai bine neutre, fierbinți, ce conțin ionii Mn^{2+}, Co^{2+} sau Cd^{2+}, se adaugă $(NH_4)_2HPO_4$ în exces (10—20 ori). Se încălzește mai departe pe baie de apă 10—15 min, cînd precipitatele devin cristaline. După răcire se filtrează pe creuzet filtrant sau pe hîrtie de filtru, se spală cu o soluție caldă de $(NH_4)_2HPO_4$ 0,1%, cu alcool diluat (65%), cu alcool de 95% și cu eter, apoi se usucă în vid. Fosfații de amoniu și mangan, cobalt sau cadmiu cristalizează cu o moleculă de apă: $MNH_4PO_4 \cdot H_2O$. În această formă ei se cîntăresc. Prin calcinare rezultă pirofosfații respectivi. În cazul cadmiului, nu se calcinează la o temperatură mai înaltă de 900°.

Precipitarea manganului și a cadmiului se poate efectua și la rece lăsîndu-se ca precipitatul, amorf la început, să devină cristalin peste noapte.

d. *Bismutul*. În 25—50 ml soluție de HNO_3 0,5 n (pentru evitarea formării sărurilor bazice) care conține 0,20—0,35 g Bi se adaugă 2 ml acid fosforic 10%, 2—3 picături roșu de metil și se diluează la 200 ml. Se încălzește la fierbere și se adaugă cu picătura circa 50 ml dintr-o soluție cu un conținut de Na_2HPO_4 3% și NaOH 2%, pînă la virajul indicatorului (pH = 5,3); precipită $BiPO_4$. Se filtrează pe creuzet filtrant, se spală cu o soluție rece de HNO_3 1% ce conține 5 g NH_4NO_3 la litru, se usucă la 120° și se arde 10 min la 500°, cîntărindu-se după răcire ca $BiPO_4$; $f = 0,6875$ ($\bar{1},83725$). Lucrîndu-se în soluție acidă, se poate doza astfel bismutul în prezență de Cu și Ca, iar la absența ionilor de Cl^-, se poate separa bismutul de argint și mercur.

X.6. Dozarea cationilor sub formă de cromați

Bariul și *plumbul* se pot doza și sub formă de cromați. $BaCrO_4$ este mai solubil ($S_{16°} = 3,37 \cdot 10^{-4}$) decît $PbCrO_4$ ($S_{10°} = 1 \cdot 10^{-5}$). Precipitarea se face la fierbere cu soluție de $(NH_4)_2CrO_4$, acidulată cu acid acetic în cazul

bariului și cu acid azotic în cazul plumbului. $(NH_4)_2CrO_4$ se obține cel mai bine prin tratarea soluției de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ cu soluție de amoniac pînă la trecerea culorii în galben.

Dozarea Pb sub formă de cromat. La soluția (100–150 ml) ce conține plumb, se adaugă 1 ml de HNO_3 concentrat, se aduce la fierbere și se picură soluție de $(NH_4)_2CrO_4$ pînă ce nu se mai formează precipitat și soluția rămîne slab galbenă. Se lasă să stea două ore și apoi se filtrează pe creuzet filtrant, se spală cu soluția de precipitare rece, diluată de 10 ori, apoi cu apă. Se usucă o oră la 130–140° și după răcire se cîntărește $PbCrO_4$; $f = 0,6411$ ($\bar{1},80692$). În general, se obțin rezultate mai mari din cauza adsorbției de cromat.

Și $BaCrO_4$ se filtrează tot pe creuzet filtrant, după uscare, însă se calcinează la 500–600°, cîntărindu-se după răcire ca $BaCrO_4$; $f = 0,5421$ ($\bar{1},73410$).

X.7. Dozarea cationilor sub formă de carbonați

Metalele alcalino-pămîntoase Ca, Sr, Ba se pot precipita și doza sub formă de carbonați.

Calciul. O soluție cu ioni de Ca^{2+} (100–150 ml), neutră sau slab amoniacală, dar care conține cît mai puține săruri de amoniu, se precipită la cald, picătură cu picătură, cu o soluție 0,1 molară de $(NH_4)_2CO_3$ și NH_3 la pH = 9 (fenolftaleină). Se păstrează la cald o oră și apoi se filtrează pe hîrtie de filtru și se spală cu soluția de precipitare diluată de 5 ori, dar cu același pH = 9. După uscare se calcinează la 500°, adăugîndu-se și puțin $(NH_4)_2CO_3$ solid. Se cîntărește $CaCO_3$; $f = 0,4005$ ($\bar{1},60259$).

$SrCO_3$ se calcinează la 500–600°, iar $BaCO_3$ la 600–700°.

X.8. Dozarea cationilor sub formă de oxalați (v. p. 84u.)

Calciul, stronțiul și bariul se pot precipita și doza ca oxalați. Soluția (100–200 ml) care conține Ca, neutră sau slab acidulată cu acid acetic, în prezență de NH_4Cl, se tratează la fierbere, picătură cu picătură, cu o soluție fierbinte de $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1n, apoi se lasă să se răcească. După 4–12 ore se filtrează prin decantare pe un creuzet filtrant, se spală cu o soluție caldă de oxalat de amoniu 0,01n, la urmă cu apă caldă, pînă ce nu mai dă reacția ionului Cl^- și apoi cu alcool și eter. Se usucă în vid sau la 105°C. Se cîntărește sub formă de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$; $f = 0,2743$ ($\bar{1},43828$).

Stronțiul, după spălare cu alcool 50% și uscare, se cîntărește ca $SrC_2O_4 \cdot H_2O$. *Bariul*, după uscare timp de mai multe ore la 140°, se cîntărește ca BaC_2O_4 anhidru.

Oxalatul de calciu filrat pe hîrtia de filtru, prin calcinare pînă la 380°, se transformă în $CaCO_3$, iar calcinat peste 900°, se transformă în CaO.

Oxalatul de stronțiu $SrC_2O_4 \cdot H_2O$, calcinat la 400,° trece în $SrCO_3$, iar oxalatul de bariu BaC_2O_4, calcinat la 425°, trece și el în $BaCO_3$.

Oxalatul de calciu transformat în $CaCO_3$ sau în CaO se poate trata cu acid sulfuric sau cu acid fluorhidric, se evaporă întîi pe baia de apă, apoi pe flacără și se transformă în $CaSO_4$ sau CaF_2.

Tratarea cu acid sulfuric sau cu acid fluorhidric se face în creuzet, care se acoperă imediat cu o sticlă de ceas pentru a evita pierderile prin stropire. După ce s-a terminat descompunerea carbonatului, se spală sticla de ceas deasupra creuzetului cu puțină apă și apoi se trece la evaporare și calcinare pînă la roșu închis.

Tratarea cu acid fluorhidric se face numai cînd oxalatul de calciu a fost calcinat în creuzet de platină.

X.9. Dozarea cationilor sub formă de săruri complexe organice, sau ammine complexe

a. *Cu dimetil-glioximă* (reactiv Ciugaev). Una dintre cele mai des utilizate și mai precise metode de determinare a nichelului este dozarea lui sub formă de complex intern, ca nichel dimetil-glioximă (v. p. 95u.).

Soluția (200 ml pentru 0,1 g Ni) neutră sau slab acidă se aduce la fierbere și se adaugă în exces o soluție alcoolică de dimetil-glioximă 1% (reactiv Ciugaev). Excesul de reactiv trebuie să fie de circa cinci ori mai mare decît cantitatea teoretic necesară. Apoi se adaugă, în picături, amoniac diluat, pînă ce se simte un miros slab. În acest timp se separă precipitatul roșu de nichel-dimetil-glioximă, în ace fine strălucitoare. Se filtrează imediat soluția încă fierbinte, dar se poate filtra și după 1—2 ore de repaus la loc călduț. Filtrarea se face pe creuzet filtrant; se aduce precipitatul în creuzet și se spală cu apă fierbinte (70—80°). Se usucă la 110—120° și se cîntărește.

După spălarea cu apă fierbinte se poate spăla cu apă rece pînă ce se răcește creuzetul, apoi cu 2—3 ml de alcool, eter și se usucă în vid. Precipitatul roșu este parțial solubil în alcool cald.

Această metodă este importantă pentru că permite separarea nichelului de toate metalele din grupa sulfurii de amoniu. În prezență de zinc este necesar ca în soluție să fie o oarecare cantitate de săruri de amoniu. În prezență de mangan, precipitarea nichelului se face în mediu de acid acetic, neutralizînd cu acetat de sodiu. Cînd sînt prezente elemente trivalente Fe, Al și Cr, acestea se mențin în soluție prin adaos de acid tartric; apoi se face soluția amoniacală și, în acest caz, ea trebuie să rămînă perfect clară. După aceea se acidulează cu acid clorhidric și apoi se precipită nichelul ca mai sus. Această metodă se aplică pentru dozarea nichelului în oțeluri speciale.

b. *Cu antranilat de sodiu.* Tot sub forma unui complex intern se pot precipita cuprul și nichelul din soluții slab acidulate, cu acid acetic, cu o soluție apoasă de antranilat de sodiu 3%, sau se pot precipita cobaltul, zincul, cadmiul, manganul și plumbul din soluții neutre.

Precipitarea se face la cald pentru Cu, Ni, Co sau la rece pentru Zn, Cd, Mn și Pb, volumul soluțiilor fiind de 100—150 ml. După circa 20 min sau după răcire, precipitatul se filtrează pe creuzet filtrant și se spală cu o soluție de antranilat de sodiu 0,15%.

Precipitatul cu plumb se filtrează după o oră și se spală cu o soluție de antranilat 0,6%. Uscarea precipitatelor se face la 105—110°C.

c. *Cu oxi-chinolină.* Numeroși ioni metalici se pot precipita cu o soluție de oxi-chinolină 2%, rezultînd complecși interni. Acești com-

plecși interni se pot transforma prin calcinare în oxizii metalici respectivi, se pot cîntări ca atare și se pot titra bromometric (v. p. 226).

Precipitările se fac la cald, de obicei în soluții acidulate cu acid acetic și tamponate cu acetat de sodiu sau de amoniu. În unele cazuri se precipită și în soluții slab amoniacale sau alcalinizate cu NaOH. După aceste metode elaborate de R.Berg și alți autori se pot doza Cu, Mg, Ca, Zn, Cd; Al, Ga, In, La, Ce; Ti, Zr, Th, Pb; V, Nb, Sb, Bi; Mo, W, U; Mn; Fe, Co, Ni, Pd.

În anumite condiții (soluții alcalinizate și cu adaos de tartrat de sodiu) se pot efectua și separări între unele metale cu ajutorul oxi-chinolinei. Se dau mai jos cîteva exemple.

1. *Dozarea magneziului ca oxinat.* Soluția cu ioni de Mg^{2+} se tratează cu săruri de amoniu și se adaugă puțin NH_4OH. Se încălzește la 60—70° și se adaugă o soluție de oxi-chinolină 2—4% (oxină) în alcool. Se încălzește apoi la fierbere. Soluția este galbenă din cauza reactivului în exces. După depunerea precipitatului, se filtrează și se spală cu apă slab amoniacală, fierbinte.

Dacă se usucă timp de 2—4 ore la **100—105°** se cîntărește $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$; $f = 0{,}06976$ ($\bar{2}{,}84358$).

Dacă se usucă 4—8 ore la **130—140°**, se cîntărește $Mg(C_9H_6ON)_2$; $f = 0{,}0778$ ($\bar{2}{,}89096$).

Dacă precipitatul se acoperă cu 2—3 g acid oxalic și se calcinează, rezultă MgO; $f = 0{,}6032$ ($\bar{1}{,}78044$). Se poate proceda și altfel: precipitatul de oxinat de magneziu se dizolvă în acid clorhidric 8—10% și se titrează cu $KBrO_3$ 0,1 n în prezență de roșu de metil (v. p. 226).

Magneziul se poate precipita și în soluție de hidroxid alcalin. La proba de 100 ml se adaugă 3 g tartrat de sodiu și 15—20 ml NaOH 2 n. Se precipită la rece cu soluție alcoolică de oxină. După aceea se încălzește și se procedează mai departe ca mai sus. În aceste condiții se separă Mg de Fe și Al. Precipitarea ionilor Mg^{2+} în soluție amoniacală cu oxină permite și separarea magneziului de elementele alcaline și, parțial, de cele alcalino-pămîntoase.

2. *Dozarea zincului ca oxinat.* La soluția slab acidă sau neutră se adaugă 3—5 g CH_3COONa și apoi se acidulează cu acid acetic glacial pînă la o concentrație de 2—3% acid acetic (volum total 100 ml). Se precipită cu o soluție alcoolică de 2% oxină, în mic exces. Soluția devine galbenă. Se filtrează și se spală cu apă fierbinte pînă ce apa trece incoloră.

Precipitatul uscat la **100—105°** are compoziția $Zn(C_9H_6ON)_2 \cdot 1{,}5H_2O$; $f = 0{,}1718$ ($\bar{1}{,}23502$); la **130°** el pierde apa; $f = 0{,}1949$ ($\bar{1}{,}26684$). Acoperit cu 3 g acid oxalic, se calcinează la ZnO: $f = 0{,}8094$ ($\bar{1}{,}90492$). Prezența alcaliilor nu împiedică dozarea.

Dacă la 100 ml soluție cu ioni de Zn^{2+} se adaugă 2—5 g acid tartric, se neutralizează cu NaOH în prezență de fenolftaleină și se mai adaugă 15—20 ml NaOH 2 n, zincul precipită cu soluție alcoolică de oxină 3%. Se încălzește la 60° și după răcire se filtrează și se spală cu o soluție de tartrat de sodiu 1% slab alcalinizată. Mai departe se procedează ca mai sus. Astfel se poate separa Zn de Co, Ni, Fe, Cr, Al, chiar de Pb, Sb, As, Sb și Bi, dar nu de Cu și Cd. În același mod se poate separa Cu sau Cd de celelalte elemente.

3. *Dozarea aluminiului ca oxinat.* La soluția slab acidă (100—150 ml) se adaugă cîte 15 ml soluție acetică de oxină (3—4 g oxină la 100 ml, acidulată cu puțin acid acetic și neutralizată apoi cu NH_4OH) pentru 0,05 g

Al_2O_3. Se încălzește la fierbere, se îndepărtează flacăra și se adaugă agitînd, picătură cu picătură, o soluție de acetat de amoniu 2 n. Cînd apare o tulbureală se întrerupe adăugarea acetatului și se încălzește încet pînă ce precipitatul care se formează devine cristalin. Atunci se adaugă 35 ml soluție de acetat de amoniu pentru fiecare 0,05 g Al_2O_3 și se menține la fierbere încă 10 min. Se filtrează fierbinte, se spală cu apă fierbinte, apoi cu apă rece, pînă ce filtratul trece incolor. Precipitatul se usucă la 100° și se cîntărește $Al(C_9H_6ON)_3$, $f = 0,05871$ ($\bar{2}$,76868). În mod asemănător se calcinează cu acid oxalic la Al_2O_3, $f = 0,5291$ ($\bar{1}$,72357) sau se dizolvă în HCl 15% și alcool și se titrează bromometric (v. p. 226).

În prezența acidului tartric în cantitate suficientă și neutralizat cu NH_4OH, ca să mențină $Al(OH)_3$ în soluție, se adaugă 1—5 g NH_4Cl și se precipită Al cu o soluție de oxină 3%, la 70°, apoi se adaugă încă 1 ml NH_4OH și se încălzește 5 min (pH-ul soluției să fie cuprins între 4,5 și 9,5). Astfel se poate doza aluminiul în prezență de Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

4. *Dozarea titanului ca oxinat.* La 100 ml soluție se adaugă 1 g acid tartric și 0,5 g CH_3COONa, apoi se neutralizează cu NH_4OH. Se acidulează cu 3 ml acid acetic și la 60° se precipită Ti cu soluție acetică de oxină. Se fierbe 10 min, se filtrează, se spală cu apă fierbinte, apoi cu apă rece, se usucă la 110° și se cîntărește $TiO(C_9H_6ON)_2$, $f = 0,1361$ ($\bar{1}$,13356).

5. *Dozarea bismutului ca oxinat.* La soluția de azotat de bismut fără halogenuri se adaugă suficient acid tartric, se neutralizează cu NH_4OH în prezență de fenolftaleină, apoi se acidulează cu 5—10 ml CH_3COOH și se tamponează cu cîte 1—2 g CH_3COONa pentru fiecare 0,05 g bismut. Se precipită cu soluție alcoolică de oxină la 60—70°. Se încălzește la fierbere și după depunerea precipitatului, se filtrează încă fierbinte. Se spală cu apă fierbinte, se usucă la 100° și se cîntărește $Bi(C_9H_6ON)_3 \cdot H_2O$, $f = 0,3171$ ($\bar{1}$,50096). La 130° precipitatul se obține fără apă de cristalizare, $f = 0,3260$ ($\bar{1}$,51322). Prin dizolvarea precipitatului în HCl 10%, Bi se poate titra bromometric (v. p. 226).

În soluție alcalină (cu NaOH) și tartrat de sodiu, oxinatul de Bi este solubil și se poate separa de Cu, Cd, Zn și Mg.

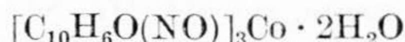
6. *Precipitarea manganului ca oxinat și calcinarea la oxid.* La soluția cu ioni de Mn^{2+} se adaugă cîte 2 g CH_3COONH_4 pentru 0,05 g Mn, apoi cîteva picături de acid sulfuros sau 0,2 g clorhidrat de hidroxilamină, se alcalinizează slab cu NH_4OH (în prezența fenolftaleinei), apoi se decolorează cu puțin acid acetic. Se precipită la 60—70°C cu soluție alcoolică de oxină, se încălzește la fierbere și se lasă 10—15 min pe baia de apă. Se filtrează și se spală cu apă caldă. La precipitat se adaugă acid oxalic și se calcinează la 1 000° pînă la Mn_3O_4, $f = 0,7203$ ($\bar{1}$,85749); sau se titrează bromometric, după ce oxinatul de mangan se dizolvă în HCl 2n (v. p. 226).

d. *Cuprul* și *paladiul* se mai pot precipita și cu o soluție de salicil-aldoximă 1%, tot sub formă de complecși interni (v. p. 95 u.).

La soluția ce conține ioni de Cu^{2+} se adaugă NaOH 2n, pînă ce se formează un precipitat care se dizolvă din nou cu cîteva picături de acid acetic. Se precipită la rece cu soluție de salicil-aldoximă în mic exces. Se filtrează pe creuzet filtrant, se spală cu apă rece pînă ce filtratul nu se mai colorează cu $FeCl_3$; precipitatul trebuie să rămînă mereu umed. La urmă se aspiră bine la trompă, se usucă exact la 100—105° și se cîntărește $Cu(C_7H_6O_2N)_2$, $f = 0,1893$ ($\bar{1}$,27714).

Reactivul se prepară astfel: 1 g salicil-aldoximă se dizolvă în 5 ml alcool și această soluție se toarnă în 95 ml apă caldă la 80°. Apar picături uleioase, care se dizolvă de la sine, fără să fie necesară o agitare. După ce soluția devine clară, se scutură puțin și se filtrează.

e. *Cobaltul trivalent*, Co^{3+}. Se poate precipita cu *α-nitrozo-β-naftol* (reactivul lui Ilinski) sub forma:



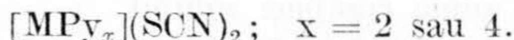
$$[C_{10}H_6O(NO)]_3Co \cdot 2H_2O$$

Soluția slab acidă, care conține ioni de Co^{2+} pînă la o concentrație de 0,025 g, se evaporă pînă la 10—20 ml și i se adaugă la rece 5—10 picături de perhidrol și apoi NaOH 2 n, pînă precipită $Co(OH)_3$. Se redizolvă precipitatul cu 10—20 ml acid acetic glacial la cald, se diluează la 200 ml cu apă fierbinte și se precipită cu 10—20 ml reactiv. Se încălzește la fierbere agitînd puternic, pînă ce precipitatul se aglomerează și soluția devine clară și de culoare galbenă. Se filtrează, se spală cu acid acetic 33%, apoi cu apă fierbinte. Precipitatul se usucă la 130° și se cîntărește $Co(C_{10}H_6O_2N)_3 \cdot 2H_2O$, $f = 0,09639$ ($\bar{2},98405$).

Reactivul se prepară astfel: 4 g α-nitrozo-β-naftol se macerează la rece cu 100 ml acid acetic glacial și se adaugă 100 ml apă fierbinte, apoi se filtrează. Soluția nu se păstrează și trebuie folosită repede.

f. *Dozarea cadmiului sub formă de complex intern cu mercapto-benz-tiazol*, după metoda Gh. Spacu și M. Kuraș. La soluția care conține ioni de Cd^{2+} se adaugă NH_4OH în exces pînă ce precipitatul format la început se redizolvă. Precipitarea se face cu o soluție amoniacală de reactiv (5% mercapto-benz-tiazol în alcool, cu amoniac). Rezultă întîi o tulbureală lăptoasă densă, care la agitare sau la încălzire slabă se transformă într-un precipitat cristalin alb. Se filtrează pe un creuzet filtrant, se spală cu apă amoniacală, se usucă la 110 — 120° și se cîntărește $Cd(C_7H_4NS_2)_2$, $f = 0,2527$ ($\bar{1},40257$).

g. *Dozarea unor ioni metalici bivalenți sub formă de tiocianați complecși cu piridină* (v. p. 99). Acestea sînt metode elaborate de *Gh. Spacu* pentru Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Mn. Precipitatele formate cu piridină în prezența de ioni SCN^- au formula generală:



$$[MPy_x](SCN)_2; \quad x = 2 \text{ sau } 4.$$

Amminele de Cu, Ni și Zn, prin calcinare, pot fi transformate în oxizi, după cum s-a arătat mai înainte.

Gh. Spacu și *I. Dick*, însă, au stabilit și condițiile în care tiocianato-amminele cu piridină, corespunzătoare tuturor elementelor metalice menționate, pot fi cîntărite ca atare, elaborînd în același timp metode rapide pentru dozarea lor. În cele ce urmează se va da un exemplu pentru ilustrare.

Dozarea rapidă a cobaltului după Gh. Spacu și I. Dick. La soluția care conține ioni de Co^{2+} (75—80 ml), se adaugă 0,5—1,0 g NH_4SCN, în funcție de cantitatea de cobalt (pentru 0,1 g cobalt este suficient 0,5 g NH_4SCN), se încălzește la fierbere și se adaugă 1—2 ml piridină (pentru 0,1 g Co este suficient 1 ml Py). Se îndepărtează imediat de pe flacără, se agită și se lasă să se răcească la temperatura camerei. Numai după cîteva minute se separă $[CoPy_4](SCN)_2$ în prisme strălucitoare de culoare

roz. După ce s-a răcit și s-a depus, precipitatul se filtrează pe un creuzet filtrant, apoi se aduce precipitatul pe creuzet cu soluție apoasă ce conține la litru 7 ml Py și 5 g NH_4SCN și se spală de 5–6 ori cu alcool 10% ce conține la 100 ml încă 1,5 ml Py și 0,1 g NH_4SCN. La urmă se spală de două ori cu alcool absolut care conține în 25 ml 2 ml Py și, în sfîrșit, încă de 6–8 ori cu eter ce conține în 30 ml, 4 picături de Py. Se usucă în vid 10–15 min și se cîntărește $[CoPy_4](SCN)_2$; $f = 0,12002$ $(\bar{1},07925)$.

Pentru celelalte elemente, Cu, Cd, Mn, Ni, Zn, se procedează la fel, variind concentrațiile soluțiilor de spălare. Din cauza solubilității mai accentuate a $[MnPy_4](SCN)_2$, dozarea manganului sub această formă este mai puțin recomandată. În cazul Cd, se poate precipita uneori un amestec de $[CdPy_2(SCN)_2]$ și $[CdPy_4](SCN)_2$. Metodele cu piridină și SCN^- sînt precise însă pentru Cu, Co, Ni și Zn. Se dă mai jos o tabelă rezumativă pentru concentrația apelor de spălare :

<table>
<tr><th rowspan="2"></th><th rowspan="2">Forma precipitatelor</th><th colspan="2">Soluția apoasă conține la litru</th><th colspan="3">Alcool diluat conține la % sau la litru</th><th>Alcoolul absolut conține la 100 ml</th><th>Eterul conține la 100 ml</th></tr>
<tr><th>NH_4SCN</th><th>Py</th><th>% alc.</th><th>NH_4SCN</th><th>Py</th><th>Py</th><th>Py</th></tr>
<tr><td>1</td><td>$[CuPy_2(SCN)_2]$</td><td>3 g</td><td>3 ml</td><td>75</td><td>0,5 g</td><td>8 ml</td><td>20 pic.</td><td>10 pic.</td></tr>
<tr><td>2</td><td>$[NiPy_4](SCN)_2$</td><td>4 g</td><td>6 ml</td><td>35</td><td rowspan="3">1 g</td><td rowspan="3">15 ml</td><td>5 ml</td><td>10 pic.</td></tr>
<tr><td>3</td><td>$[CoPy_4](SCN)_2$</td><td>5 g</td><td>7 ml</td><td rowspan="2">10</td><td rowspan="2">8 ml</td><td rowspan="2">1 ml</td></tr>
<tr><td>4</td><td>$[ZnPy_2(SCN)_2]$</td><td>4 g</td><td>5 ml</td></tr>
</table>

La precipitarea cuprului se adaugă întîi piridină și după încălzire se adaugă NH_4SCN. Precipitarea zincului se face la rece, adăugîndu-se întîi NH_4SCN și apoi piridină.

h. *Ammine complexe cu cation și anion complex.* Tot ca ammine complexe se pot doza unele elemente, avînd ca reactiv precipitant o altă ammină complexă solubilă, ionii acestora aflîndu-se în soluții, la rîndul lor, sub forma unui anion complex solubil.

Astfel mercurul se precipită ca $[Cu\ en_2][HgI_4]$, sub formă de cristale violete, sau ca $[Cu\ pn_2][HgI_4]$. Invers se poate doza cuprul. Apoi bismutul se precipită ca $[Co\ en_3][BiI_4]_2.I$ sub formă de cristale roșii, cadmiul ca $[Cu\ en_2][CdI_4]$, argintul ca $[Cu\ pn_2][AgI_2]_2$ și stibiul ca $[Cr\ en_3][SbS_4]$, sub formă de cristale galbene.

1. *Dozarea mercurului sub formă de $[Cu\ en_2][HgI_4]$, după metoda Gh. Spacu și G. Suciu.* Soluția neutră sau slab amoniacală care conține ioni de Hg^{2+}, într-un volum ce poate varia de la 80 la 500 ml, se tratează cu un exces de KI și se încălzește la fierbere. Apoi se tratează cu o soluție concentrată și caldă de $[Cu\ en_2](NO_3)_2$, se agită bine și se lasă să se răcească. În timpul răcirii, sau chiar de la început, se separă cristale lamelare, colorate în albastru-violet închis. După răcire, se filtrează pe un creuzet filtrant, se aduce precipitatul în creuzet și se spală cu o soluție apoasă care conține 1 g KI și 1 g $[Cu\ en_2](NO_3)_2$ la litru. După aceasta se spală de 3–4 ori cu cîte 2 ml de alcool, iar la urmă de 4–5 ori cu eter. Se usucă în vid și se cîntărește $[Cu\ en_2][HgI_4]$, $f = 0,2249$ $(\bar{1},35195)$.

Cu ușoare modificări, această metodă permite dozarea mercurului din soluții acide, sau chiar din apă regală, care se neutralizează întîi cu amoniac. Metoda se pretează și pentru microdozări.

Reactivul $[Cu\ en_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ se prepară foarte ușor din soluție apoasă de azotat de cupru, la care se adaugă etilen-diamină în cantități stoechiometrice și se evaporă pe baia de apă, pînă ce se prinde o crustă cristalină. După răcire se adaugă alcool, se filtrează, se spală cu alcool și se usucă în aer. $[Cu\ en_2](NO_3)_2 . 2H_2O$ se prezintă în foițe strălucitoare de culoare intens violetă.

2. *Dozarea stibiului sub formă de* $[Cr\ en_3][SbS_4] \cdot 2H_2O$ *după metoda Gh. Spacu și A. Pop.* Soluția concentrată, neutră sau slab acidă, care nu conține mai mult de 0,05 g Sb, se tratează cu o soluție diluată de amoniac, pînă ce se simte un miros slab. (Separarea eventuală a sării bazice de stibiu nu împiedică efectuarea dozării). Se încălzește soluția pînă aproape de fierbere și se adaugă 0,5—1 g de Na_2S pură. Sulfura de stibiu care se formează la început se dizolvă din nou. Dacă nu s-a dizolvat, se mai adaugă puțină Na_2S și se fierbe. Astfel se obține o soluție clară și incoloră care conține ioni de $[SbS_4]^{3-}$. La aceasta se adaugă 5—6 picături dintr-o soluție concentrată de polisulfură de sodiu și se încălzește iarăși puțin timp. Prin aceasta, micile cantități de ioni $[SbS_3]^{3-}$ ce s-ar forma în același timp trec în $[SbS_4]^{3-}$. Acum se diluează soluția pînă la 300 ml pentru 0,05 g Sb, se încălzește din nou pînă la 70—80° și se adaugă o soluție rece de reactiv $[Cr\ en_3]Cl_3 \cdot 3{,}5H_2O$ care trebuie să fie în exces (aproximativ de trei ori cantitatea necesară). După 2 minute, încep să se separe cristale strălucitoare de culoarea aurului. După 5 minute, cînd cea mai mare parte a stibiului a precipitat, se introduce paharul cu precipitat într-un vas cu apă rece, pentru a se grăbi răcirea și a împiedica astfel o hidroliză a reactivului. Se lasă apoi soluția în repaus și după aproximativ două ore se filtrează prin decantare pe un creuzet filtrant, aspirînd foarte ușor la trompă și menținînd mereu creuzetul cu soluție pentru ca creuzetul filtrant să nu se înfunde. Precipitatul se aduce în creuzet și se spală de 5—6 ori cu o soluție diluată de amoniac. De fiecare dată se agită precipitatul cu ajutorul șuviței de apă suflată din stropitor, pentru ca să nu se taseze. Se spală apoi de 5—6 ori cu alcool și de 5—6 ori cu eter, se usucă în vid timp de 15—20 min și se cîntărește $[Cr\ en_3]\ [SbS_4] \cdot 2H_2O$, $f = 0{,}23494$ ($\bar{1}{,}37095$).

Pentru precipitarea stibiului după această metodă nu trebuie să fie prezente săruri de amoniu decît în cantitate foarte mică. Precipitarea merge și în prezență de săruri alcaline, pînă la cel mult 1 g. Dacă sărurile alcaline sînt în cantitate mai mare de 1 g, atunci, după adăugarea reactivului $[Cr\ en_3]Cl_3$ și răcirea soluției cu apă, ca mai sus, se adaugă 15—20 ml alcool pentru fiecare 100 ml soluție și se filtrează numai după ce s-a lăsat 3—4 ore în repaus.

Se poate porni și de la Sb_2S_3 obținută prin precipitare cu H_2S cînd se dizolvă direct pe filtru cu o soluție de Na_2S. Prin această metodă se pot face și microdeterminări de 1—2 mg stibiu.

Reactivul, clorura trietilen-diaminocromică, se prepară ușor după P. Pfeiffer, astfel: 8 g de alaun de crom uscat la 100° se pun într-un balonaș și se adaugă 6 g hidrat de etilen-diamină. La balonaș se fixează, cu un dop, un tub de sticlă lung, care servește ca refrigerent cu aer. Totul se încălzește pe baia de apă mai multe ore, pînă ce se formează o masă galben-roșie. Se freacă cu puțină apă pînă ce se face un terci care cuprinde o pulbere cristalină roșie, insolubilă în apă $[Cr_4(OH)_6en_6](SO_4)_3$, iar leuco-sarea (sarea de culoare galbenă) trece în soluție. Soluția filtrată, de culoare galbenă închis, se tratează cu NH_4Cl, pînă ce se separă reactivul $[Cr\ en_3]\ Cl_3 \cdot 3{,}5H_2O$, ca o pulbere galbenă. Se recristalizează de două ori din apă călduță și se obține reactivul în stare pură.

3. *Dozarea cadmiului sub formă de* $[CdCS(NH_2)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$. Soluția care conține 0,01—0,05 g Cd în 50 ml se acidulează cu HCl sau H_2SO_4 pînă la o concentrație 0,5 n. Se adaugă 15—20 ml soluție de *tiouree* 5%. Se adaugă apoi în exces o soluție saturată din *sarea lui Reinecke*, $(NH_4)[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$, care conține 1% tiouree. Excesul se recunoaște prin culoarea roșie intensă a soluției de deasupra precipitatului format. Se menține în baie de gheață, sub agitare continuă, cel puțin jumătate de oră. Se filtrează pe creuzet filtrant și se spală cu o soluție de tiouree 1% răcită și apoi cu alcool absolut răcit. Se usucă 1—2 ore la 110—120° și se cîntărește $[CdCS(NH_2)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$, $f = 0,1247$ $(\bar{1},09587)$.

Prin această metodă se poate separa Cd de Zn, dar nu trebuie să fie prezenți ionii de Cu, Hg, Pb, Sb, Bi care dau precipitate asemănătoare.

Reactivul se prepară astfel : într-un creuzet sau capsulă de porțelan se topește, încălzind încet, NH_4SCN. În această topitură, agitată continuu cu o vergea de sticlă, se adaugă puțin cîte puțin $(NH_4)_2Cr_2O_7$ pulverizat, pînă ce masa devine solidă. Se produce o spumare puternică din cauza dezvoltării amoniacului. Se tratează cu apă fierbinte pînă ce cea mai mare parte din masa solidă se dizolvă, apoi se filtrează. Din soluția filtrată, la răcire, se separă o masă cristalină roșie. Soluția are culoare roșie-rubinie.

X.10. Dozarea cationilor sub formă de metale

În general, prin electroliză metalele se depun pe catod și se pot cîntări direct. După această metodă se pot doza cu ușurință mai ales acele metale grele care sînt mai nobile decît hidrogenul : Cu, Ag, Au, Hg, Sb, Bi, Pd, Pt, precum și acelea dintre metalele comune care manifestă o supratensiune mare față de hidrogen in anumite condiții : Zn, Cd, Sn, In, Ni, Co (v. p. 273—286 și tabela 26).

Ionii metalici se pot separa ca metale din soluțiile lor și sub influența anumitor agenți reducători. În cele de mai jos se dau cîteva exemple de metale care se separă în acest fel, dar sub formă metalică, se dozează mai ales metalele nobile.

a. *Bismutul*. Oxidul de bismut sau sărurile bazice de bismut, prin topire cu KCN trec în bismut metalic, iar cianura se oxidează la KCNO. Se dizolvă topitura și se filtrează bismutul care se spală cu alcool, cu eter și se usucă la 100°.

Sărurile de bismut în soluții puternic alcaline în prezență de aldehidă formică, la cald, se reduc la bismut. Filtrarea se face pe creuzet filtrant, metalul se spală cu apă etc. Rezultatele sînt ceva mai mari.

b. *Argintul* din soluțiile diluate și amoniacale de ioni Ag^+, se separă la încălzire, sub influența unor reducători (ca $NH_2OH \cdot HCl$) sub formă de pulbere cenușie, care se poate filtra și spăla ușor.

c. *Halogenurile de argint* (AgCl, AgBr) și Ag_2S, cu excepția AgI, se reduc la argint metalic prin încălzire în curent de hidrogen. Prin arderea oxidului de argint, a carbonatului, a cianurii sau a sărurilor de argint ale acizilor organici se obține de asemenea argint metalic. Tot așa și sărurile corespunzătoare de aur și platină dau metale prin calcinare.

De asemenea, oxizii de cupru, nichel și cobalt se reduc la încălzire în curent de hidrogen, pînă la metalele respective.

d. *Sărurile de mercur* amestecate cu pulbere de fier și încălzite degajă vapori de mercur. Aceștia se prind pe un capac de argint (răcit

cu apă) care se amalgamează. Capacul se cîntărește înainte și după amalgamare.

e. *Aurul* se găsește sub formă de combinații solubile și insolubile în apă, ca metal, ca aliaj și în minereuri.

1) În general, aurul se poate aduce în soluție cu apă regală de concentrație potrivită, sub formă de $HAuCl_4$.

Uneori, mici cantități de aur, amestecate cu mari cantități de sulfuri sau oxizi, se pulverizează, se prăjesc, apoi se tratează cu apă de clor, sau cu apă de brom într-un flacon și se agită puternic. Aurul trece în soluție sub formă de clorură sau bromură.

Cianurile de aur se calcinează cu K_2CO_3 și se reiau cu apă. În acest caz, aurul rămîne sub formă de pulbere metalică.

2) Aurul și combinațiile sale se pot topi cu un amestec de sulf și carbonat alcalin, aurul transformîndu-se în sulfosare solubilă în apă. Din soluțiile acestea se reprecipită sulfura de aur care prin calcinare se descompune ușor, rămînînd aurul curat. Se poate obține sulfură de aur prin precipitarea cu H_2S a soluțiilor de clorură de aur în HCl. Precipitatul se filtrează și se calcinează. (Telurura de aur se descompune prin tratare la cald cu acid sulfuric concentrat).

3) Prin reducere, din soluțiile slab acide de clorură de aur se poate precipita cantitativ aurul cu o soluție de acid sulfuros. După ce a fost tratată la rece cu SO_2, soluția se încălzește și apoi se filtrează, se spală cu apă și se calcinează. Din soluții prea acide separarea aurului nu este cantitativă.

Mici cantități de aur se pot precipita din soluții slab acide, la cald, cu ajutorul $NH_2OH \cdot HCl$. În ambele cazuri precipitatul este galben și se filtrează ușor.

Din soluțiile slab acide, aurul se mai poate precipita cu o serie de alți reducători ca hidrazina, hidrochinona, acidul oxalic, $Na_2S_2O_3$, $FeSO_4$ etc. În soluții alcaline, aurul se poate scoate din combinațiile sale prin reducere cu aldehidă formică sau cu apă oxigenată (perhidrol).

4) Precipitarea Au prin reducere cu *hidrochinonă*. Aliajul se aduce în soluție cu apă regală. Se evaporă la uscare în prezență de clorură de sodiu. Se adaugă 5 ml HCl concentrat și se evaporă din nou la uscare. Această operație se repetă de trei ori. După aceasta, reziduul se reia cu 5 ml HCl concentrat și 15 ml apă. Se filtrează AgCl formată. La soluția filtrată se adaugă cîte 3 ml de soluție 5% hidrochinonă în apă, pentru fiecare 25 mg aur. Se filtrează pe creuzet filtrant și se spală cu o soluție caldă de 1% HCl. Se usucă la 110° și se cîntărește.

5) Precipitarea Au prin reducere cu *acid oxalic*. La 20 ml de soluție care conține aur se adaugă 1 g acid oxalic cristalizat și se încălzește la fierbere. Aurul precipitat se filtrează, se spală cu apă și se usucă ca mai sus.

6) Precipitarea aurului cu *sulfat feros*. Soluția care conține aur se acidulează cu HCl pînă la o concentrație de 0,2–0,5 n. Pentru un volum de 200 ml soluție se adaugă 1,5 g sulfat feros și se fierbe timp de 10–15 min. După aceasta, se lasă la loc cald (80°) timp de 24 de ore. Se filtrează pe creuzet filtrant, se spală cu apă, se usucă la 110° și se cîntărește.

Cînd se precipită aurul prin reducere, în soluții nu trebuie să se găsească agenți oxidanți, mai ales halogeni și acid azotic. În prezența lor se

face mai întîi o evaporare cu acid clorhidric, pînă la consistență siropoasă. Se reia cu puțin acid clorhidric și apă și se evaporă din nou pînă la uscare, cînd are loc un început de separare a aurului sub formă de fluturași sclipitori și numai după aceasta se aplică una din metodele de reducere. Cînd aurul este în cantitate mai mare, se întrebuințează SO_2, iar pentru cantități mici — clorhidrat de hidroxilamină.

7) *Separarea aurului* și a celorlalte metale prețioase (Ag și metale platinice) din minereuri și aliaje se face obișnuit prin cupelație. Această operație se face în cupele construite din material bazic (cenușă de oase etc.), în care se pune aliajul de plumb, apoi se topește în atmosferă oxidantă. Se utilizează cuptoare potrivite, încălzite cu gaz sau cu curent electric.

Metalele comune, în cea mai mare parte cupru, apoi mici cantități de fier sau nichel, trec ușor prin această topire oxidantă în oxizii respectivi, care împreună cu PbO rezultat sînt absorbiți de materialul poros al cupelelor.

Metalele prețioase rămîn în cupelă sub forma unui grăunte metalic care se cîntărește.

Cupelele se aleg astfel încît greutatea lor să fie de două ori mai mare decît cantitatea de plumb folosită, iar aceasta depinde de conținutul aliajului în metal prețios. Cu cît aliajul conține mai mult metal comun, cu atît se adaugă mai mult plumb. Pe de altă parte, la cupelația aliajului prețios cu plumb, totdeauna se pierde o oarecare cantitate din metalul prețios prin volatilizare. Pierderea este cu atît mai mare cu cît cantitatea de plumb este mai mare și cu cît cupelația se face la o temperatură mai ridicată. Cînd se utilizează mai puțin plumb decît este necesar, atunci urme de metal prețios sînt adsorbite de pereții cupelei odată cu PbO care înglobează particule coloidale de Au și Ag. Această din urmă pierdere este mult mai mică decît cantitatea care se pierde prin adăugarea de prea mult plumb. De aceea trebuie să se evite un exces de plumb.

8) *Dintr-un aliaj de aur și argint*, aurul se separă prin dizolvarea argintului cu acid azotic. În acest caz, o dizolvare rapidă și completă a argintului nu se obține decît atunci cînd în aliaj raportul dintre metalele prețioase este de 4/5 Ag la 1/5 Au. Din această cauză, la aliaje mai bogate în aur se adaugă înainte de cupelație atîta argint pur încît să se ajungă la raportul de mai sus. Acest adaos de argint la aliajul de aur se numește *incvartație*. Incvartația se face numai după ce s-a determinat aproximativ, în aliajul de analizat, raportul dintre aur și argint, prin proba urmei lăsată pe o placă de ardezie și comparată cu urma lăsată de un aliaj cu conținut cunoscut în aur și argint. Aceste urme se compară și după ce au fost atacate cu acid azotic sau cu apă regală de o anumită concentrație.

Cînd nu există un aliaj etalonat pentru comparație, se face o probă preliminară prin cupelație. Grăuntele metalic obținut astfel este de culoare galben-verzuie sau mai închisă și arată că raportul dintre Ag și Au este de aproximativ 3 : 1. În acest caz se adaugă Ag curat în cantitate de 4—6 ori mai mare decît grăuntele metalic obținut și se cupelează din nou. Numai acum se poate trata cu acid azotic. Dacă grăuntele metalic obținut în proba preliminară este de culoare albă, atunci se poate trata direct cu acid azotic și se cîntărește aurul rămas.

9) Cunoscînd aproximativ titlul în aur al aliajului, se poate deduce și cantitatea de plumb care trebuie să se adauge la cupelația probei defini-

tive. Aceste cantități de plumb, determinate empiric, sînt reproduse mai jos :

Titlul în metal prețios	Cantitatea de plumb necesară pentru cupelație	
	la 0,5 g aliaj de Ag	la 0,25 g aliaj de Au
1 000	0,6 g	0,25 g
900	3,5 g	2,5 g
800	5,0 g	4,0 g
700	6,0 g	5,5 g
600	7,0 g	6,0 g
500	8,0 g	6,4 g
400 și mai puțin	8,0 g	8,5 g

f) *Cupelația unui aliaj de argint și cupru.* Se cîntărește 0,5 g aliaj, se înfășoară într-o lamă de plumb cu greutatea corespunzătoare celei indicate în tabela de mai sus și se cupelează la 970°. La început, cupela se introduce numai în gura cuptorului, încălzit în prealabil. Se închide cuptorul pînă ce metalul se topește, apoi se deschide cuptorul și se împinge cupela, încet, pînă în mijlocul lui. Cuptorul se lasă deschis pentru a avea un mare exces de aer. După 10—12 min, plumbul este adsorbit și fenomenul de „strălucire" sau „luminare" se produce. Acest fenomen are loc atunci cînd învelișul de oxid de plumb devine din ce în ce mai subțire, se rupe și descoperă suprafața strălucitoare a metalului prețios. Fenomenul de „strălucire" este precedat de o irizație.

Răcirea cupelei se face cu atenție. trăgînd cupela treptat spre gura cuptorului pentru a evita o pierdere prin împroșcare din cauza oxigenului inclus. După răcire se ridică din cupelă grăuntele de argint cu ajutorul unei pensete cu vîrful de corn, se curăță cu grijă cu o perie de corn de resturile din materialul cupelei care se pot prinde de grăunte și se cîntărește.

Pentru a deduce pierderile de argint prin volatilizare sau reținere în PbO, se efectuează în paralel o probă dintr-o cantitate cîntărită de argint fin și o cantitate aproximativă de cupru.

g) *Cupelația unui aliaj de cupru, argint și aur.* După proba preliminară se face incvartația și adaosul cantității corespunzătoare de plumb la o probă de 0,25 g aliaj și se cupelează la 970° cu precauțiile descrise la aliajul de Ag și Cu. Se face în același timp o a doua probă, fără incvartație, pentru a determina greutatea aurului și a argintului împreună.

Determinarea aurului se execută pe proba cupelată, după ce s-a făcut incvartația. Pentru aceasta, grăuntele metalic scos din cupelă se bate cu ciocanul pentru a-l întinde în foaie. Se încălzește scurt timp într-un creuzet și iar se bate cu ciocanul, sau se trece printr-o mașină specială de laminat. Se repetă operația încălzirii și a baterii sau a vălțuirii de 1—2 ori, pînă ce se obține o foaie de circa 6 cm lungime. Această foiță se sucește de 3—4 ori în formă de sul, care se introduce într-un tub în formă de pară. Se tratează întîi cu 3 ml HNO_3 concentrat (d=1,180) și se fierbe 10—15 min. Se decantează soluția rezultată ; se tratează a doua oară cu încă 30 ml HNO_3 concentrat (d = 1,258) și se fierbe iar 10—15 min. Astfel s-a dizolvat argintul din foaia metalică în formă de sul. Se spală prin decantare cu apă de mai multe ori și la urmă se umple para cu apă pînă la margine și se aduce sulul de aur într-un creuzet, așezînd creuzetul cu gura în jos pe deschiderea

tubului și răsturnînd repede. Se îndepărtează apa din creuzet, se usucă și se calcinează ușor în cuptor, iar după răcire se cîntărește.

Cînd cantitatea de argint este prea mare, la tratare cu acid azotic, aurul se sparge în mai multe bucăți sau chiar în pulbere. Pentru a aduna aurul iarăși în grăunte, ae adaugă puțin mercur metalic, se amalgamează și astfel se calcinează în cuptor. Mercurul se volatilizează, iar aurul rămîne în creuzet adunat din nou într-un grăunte, ce se poate cîntări ușor. Se scade greutatea aurului din grăuntele celei de-a doua probe fără incvartație și se determină astfel și greutatea argintului, apoi amîndouă se raportează la aliajul inițial.

h) *Determinarea aurului direct din minereu.* Pentru determinarea aurului și argintului se supun analizei diferite minereuri de metale neferoase, cuarțoase aurifere, pirite cuprifere etc.; concentrate de plumb, de cupru, de pirite cu metale prețioase, brute sau prăjite etc., concentrate aurifere sărace în sulf de la amalgamarea aurului nativ; nămoluri auro-argentifere de la cianurare, de la electroliza cuprului sau de la fabricarea sulfatului de cupru.

În funcție de conținutul în Au și Ag și de prezența altor componenți, analiza se efectuează fie prin topire reducătoare directă, fie prin prăjire oxidantă urmată de topire reducătoare, folosind diferite amestecuri fondante.

Probele pentru analiză se pregătesc în mod obișnuit, proba mare împărțindu-se în 4 părți, pentru: furnizor, beneficiar, control și arbitraj. Probele se închid în plicuri, pungi, borcane și se păstrează sigilate.

Analizele se fac pe 2—5 probe paralele, după natura materialului de analizat.

În prealabil probele se usucă la 105—110° și numai după aceea se cîntăresc pentru analiză. Probele de nămol însă, nu se mai usucă. După cîntărirea probelor necesare analizei, restul de substanță se păstrează închisă ermetic.

Produsele cu conținut mare de sulf se supun mai întîi unei prăjiri oxidante pentru eliminarea majorității sulfului. După aceea probele se amestecă cu fondantul reducător (numit „flux") și se topesc. Astfel Au și Ag se adună într-un regulus de plumb, care se supune cupelației.

Amestecul fondant este format din litargă, sodă calcinată, borax, sticlă pisată, azotat de sodiu, făină de grîu sau mangal, în diferite proporții, după natura materialului de analizat (v. STAS 2901—1968).

Metalele prețioase se pot obține din minereuri fie prin topire cu plumb, fie cu PbO și un reducător: „proba creuzetului".

În cazul minereurilor pot rezulta pierderi prin dizolvarea metalelor prețioase în PbO format la topirea cu Pb. Această pierdere este mai mare dacă în minereu se află bismut, stibiu și telur. Cantitatea de plumb trebuie să fie suficientă, însă se va evita un exces prea mare. Ganga unui minereu care conține metale prețioase poate fi formată din SiO_2, silicați, sulfați și oxizi bazici. În cazul extragerii metalelor prețioase cu plumb este necesar ca prin adaosuri potrivite să se transforme ganga într-o zgură lichidă ușoară. Această zgură ușoară este formată de obicei dintr-o sticlă de plumb ușor fuzibilă, cu punctul de topire sub 900°. Numai în acest caz se poate separa complet metalul prețios.

Topirea cu plumb. Pentru minereurile bogate în argint, se iau 5 g de minereu pulverizat, se pun într-o capsulă puțin adîncă, se adaugă 30—40gPb și 3 g borax. Cînd în minereu se află o cantitate mare de As, Sb

și Bi se utilizează o cantitate mai mare de Pb. Se introduce în cuptor și se încălzește mai departe pînă ce se topește amestecul. Prin deschiderea treptată a ușii cuptorului are loc oxidarea sulfului din sulfuri și a unei jumătăți din cantitatea de plumb. Se închide din nou cuptorul, iar temperatura se ridică pînă ce ganga se transformă într-o zgură lichidă. Atunci se scoate capsula cu ajutorul unui clește special și se toarnă repede conținutul topit într-un vas plat de oțel care a fost uns bine cu cretă, pentru ca zgura să nu se lipească de pereți. După răcire, se sparge cu ciocanul și se scoate regulusul de plumb ce trebuie să cîntărească circa 18 g. După ce a fost bătut în formă de cub, se pune într-o cupelă de două ori mai grea și se cupelează în modul cunoscut.

Proba creuzetului. Pentru o probă preliminară se cîntăresc 5 g minereu pulverizat, se amestecă cu 80 g PbO, 20 g $NaHCO_3$, 5 g borax, se introduc în creuzet și se acoperă cu un strat de NaCl de 0,5 cm grosime, pentru a evita contactul cu aerul. Creuzetul trebuie să fie umplut numai 2/3. Topirea se face la 1 000° într-o atmosferă cît mai neutră posibil. Încălzirea durează 30—45 min. Se scoate creuzetul din cuptor și se scutură, lovind fundul creuzetului de un colț solid, astfel ca picăturile de Pb să se adune la fundul creuzetului. După răcire se sparge creuzetul, se scoate regulusul și se cîntărește. Dacă greutatea acestui regulus este de 3—4 g atunci se trece la proba definitivă, amestecînd 30 g minereu fin pulverizat cu 80 g PbO, 30 g $NaHCO_3$, 5 g borax și stratul de $BaCl_2$ și se procedează ca mai sus. Regulusul va cîntări 18—20 g și se supune la cupelație.

Cînd la proba preliminară nu se obține nici un regulus, sau cel obținut este prea mic, se adaugă un reducător (cărbune, făină, zahăr, sulf etc.), a cărui cantitate se determină printr-o probă preliminară.

XI. Dozarea anionilor și a elementelor nemetalice

XI.1. Dozarea anionilor sub formă de săruri de argint (acizii halogenilor, pseudohalogenilor, arseniații, cromații)

Anionii acizilor halogenați (afară de F^-) și pseudohalogenați se dozează sub formă de săruri de argint insolubile, reactivul întrebuințat fiind o soluție de $AgNO_3$ 0,1 n.

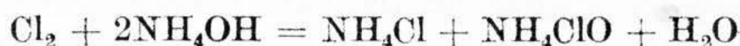
a. *Halogenii liberi* se dozează mai ales volumetric (v. p. 223), totuși Cl_2 și Br_2 se pot doza și gravimetric lăsîndu-i să acționeze asupra unei soluții de $AgNO_3$. Se precipită în parte AgCl și AgBr, iar o parte din halogeni formează clorați sau bromați, care sînt solubili :



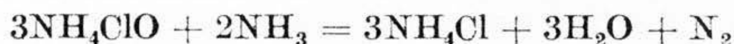
$$3Cl_2 + 3H_2O + 6Ag^+ \rightarrow AgClO_3 + 6H^+ + 5AgCl$$

Prin încălzirea soluției filtrate, cu acid sulfuros, cloratul sau bromatul se reduc la clorură, respectiv bromură.

După un alt procedeu, se tratează apa de clor sau de brom cu amoniac, se agită și se încălzește încet pînă la fierbere. Clorul (bromul) reacționează cu amoniacul după reacțiile :



$$Cl_2 + 2NH_4OH = NH_4Cl + NH_4ClO + H_2O$$



$$3NH_4ClO + 2NH_3 = 3NH_4Cl + 3H_2O + N_2$$

După răcire se acidulează cu acid azotic și ionii de Cl^- sau Br^- se precipită cu $AgNO_3$ (invers ca la dozarea argintului).

b. *Anionii* Cl^-, Br^-, I^- aflați în soluție (100—150 ml) slab acidulată cu acid azotic, se precipită la rece cu un mic exces de soluție de $AgNO_3$ 0,1 n, apoi se încălzește la fierbere și se lasă să se răcească la întuneric. Filtrarea, spălarea și uscarea halogenurilor de argint se fac exact ca în cazul dozării argintului sub formă de AgCl.

Este bine ca, înainte de precipitare, acizii halogenați liberi să fie neutralizați în cea mai mare parte cu Na_2CO_3.

În prezență de Bi^{3+}, Sn^{4+} și Fe^{3+}, care la încălzire pot să formeze săruri bazice, precipitarea ionilor de halogeni cu $AgNO_3$ se face numai la rece. Cînd există și Fe^{2+} acesta se va oxida întîi prin încălzire cu HNO_3 la Fe^{3+}, pentru a evita o reducere a $AgNO_3$ la Ag metalic.

Este bine să se separe mai întîi metalele grele prin precipitare cu NH_4OH, Na_2CO_3 sau NaOH. La aceste precipitări, soluțiile trebuie să fie net alcaline pentru a împiedica formarea de cloruri bazice. După filtrare se acidulează imediat cu acid azotic și se precipită Cl^- (Br^-, I^-) cu soluție de azotat de argint.

Dacă trebuie să se dozeze Cl^- din Hg_2Cl_2, AgCl, $PbCl_2$ și TlCl, se agită aceste săruri insolubile, într-o soluție sulfurică diluată caldă, cu pulbere de cadmiu metalic; cationii se reduc atunci la metal, iar în soluție rămîne $CdCl_2$ (sau celelalte halogenuri). Filtratul se acidulează cu puțin acid azotic și se precipită ionii de halogen cu $AgNO_3$.

c. *Ionul* SCN^- se precipită ca AgSCN procedîndu-se ca pentru ionul Cl^-. Ionul SCN^- se poate precipita și sub formă de $Cu_2(SCN)_2$: într-o soluție (10—50 ml) neutră sau slab acidulată cu acid sulfuric, se adaugă o soluție saturată la rece cu SO_2, pînă ce volumul ajunge la 100 ml. Se picură o soluție de $CuSO_4$ 0,1 n (20—60 ml) și apoi iar SO_2. După 1—2 ore se filtrează pe creuzet filtrant, se spală cu apă ce conține SO_2, apoi cu alcool și eter, se usucă la 110°C sau în vid și se cîntărește $Cu_2(SCN)_2$, $f = 0{,}4774$ ($\bar{1}{,}67887$). Procedeul se aplică și invers, pentru dozarea cuprului (metoda Rivot).

d. *Ionul* CN^- din cianurile solubile și din cele complexe de Ni, Zn și Cd se precipită tot cu $AgNO_3$ (0,1 n) ca și la halogeni, însă fără fierbere. Pentru a nu se pierde prin volatilizare HCN, cianurile solide se dizolvă în soluție de azotat de argint.

Din $Hg(CN)_2$ neionizabilă și din cianurile complexe de Fe^{2+}, Fe^{3+} și Co^{3+} nu se poate precipita direct CN^- ca AgCN, ci mai întîi aceste cianuri complexe se fierb cu HgO în soluții amoniacale. Soluția de $Hg(CN)_2$, însă, se agită cu pulbere de Zn metalic, cînd Hg precipită. În soluțiile filtrate și slab acidulate cu acid azotic se poate precipita atunci AgCN.

Cînd avem Cl^- și CN^- alături în soluții, se elimină HCN cu un curent de CO_2, rămînînd în soluție numai Cl^- (volumetrie v. p. 240 u. 245).

e. *Anionii* ClO_3^- și ClO_4^- sub formă de săruri alcaline se reduc cu NH_4Cl la Cl^-:



$$KClO_3 + 2NH_4Cl = KCl + 2HCl + 3H_2O + N_2$$

Operația se face într-un creuzet de porțelan (pentru ClO_3^-) sau de platină (pentru ClO_4^-), acoperit cu o sticlă de ceas și se încălzește direct cu flacăra, pînă ce se volatilizează toată clorura de amoniu. După aceasta, clorura alcalină rămasă se poate cîntări direct sau poate fi transformată în AgCl și cîntărită ca atare.

$MClO_3$ se poate reduce la MCl prin evaporări repetate cu HCl pînă la uscare, sau prin tratare cu $FeSO_4$ ori Zn metalic în pulbere. În aceste condiții $MClO_4$ nu se reduce.

f. *Anionii* IO_3^- *și* IO_4^- se reduc ușor la I^-, utilizînd pentru aceasta SO_2 în soluție de acid sulfuric. Ionii de iod se pot doza și ca PbI_2.

g. *Arseniații, cromații și hipofosfații* se pot doza tot ca săruri de argint.

Arseniații (metoda indirectă) se precipită din soluție (30—50 ml) neutră, cu $AgNO_3$, în exces. Se fierbe, după răcire se filtrează prin creuzet filtrant sau hîrtie de filtru, se spală de trei ori cu soluție de $AgNO_3$ 0,01 n apoi de trei ori cu puțină apă. Precipitatul de Ag_3AsO_4 se dizolvă în acid azotic (1 : 1) și Ag se precipită cu NaCl ca AgCl.

Cromații alcalini și cei de Mg sau de Ca precipită în soluție neutră cu un exces de $AgNO_3$ 0,1 n; soluția se încălzește la fierbere. După 12 ore se filtrează prin creuzet filtrant, se spală cu 50—100 ml apă saturată cu cromat de argint, se usucă la 150° și se cîntărește Ag_2CrO_4. Toate aceste operații nu se efectuează la lumina zilei, ci la lumină artificială, pentru a evita reducerea Ag_2CrO_4 la Ag.

Hipofosfații precipită ca $Ag_4P_2O_6$ din soluții neutre, cu $AgNO_3$; acesta se dizolvă în cît mai puțină soluție de amoniac 15% și ceea ce s-a obținut se picură apoi într-o soluție de HCl rezultînd AgCl, care se cîntărește (metodă indirectă).

XI.2. Dozarea anionilor sub formă de săruri de magneziu (acid fosforic, fosfați, arseniați) (v. X.5)

a. *Precipitarea ionilor PO_4^{3-}* se efectuează în mod invers ca la Mg, sub formă de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, iar prin calcinare se obține $Mg_2P_2O_7$ care se cîntărește, $f = 0{,}8534$ ($\bar{1}{,}93117$).

Soluția care conține ioni PO_4^{3-} trebuie să nu fie prea diluată. După ce se acidulează cu HCl, se adaugă un exces de mixtură de magneziu acidă și 10 ml dintr-o soluție saturată de NH_4Cl. Se aduce la fierbere și se picură o soluție de NH_4OH 2,5%. Precipitatul care se formează trebuie să fie cristalin. Se adaugă NH_4OH pînă ce soluția devine alcalină. Se lasă să se răcească și se adaugă încă 1/5 din volumul soluției de NH_4OH concentrat. După 10 min sau după răcire, se filtrează. Se spală cu o soluție de NH_4OH 2% și puțin NH_4NO_3. Precipitatul se usucă și se calcinează treptat pînă la 1 000°; se cîntărește $Mg_2P_2O_7$.

Mixtura de magneziu se prepară astfel: 5,5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și 10 g NH_4Cl se dizolvă în 100 ml apă. Se acidulează slab cu HCl în prezență de metiloranj.

Cînd sînt prezenți și ioni trivalenți, Fe^{3+}, Al^{3+} sau Cr^{3+}, aceștia se mențin în soluție adăugîndu-se 5 g acid citric neutralizat în prealabil cu Na_2CO_3.

b. *Dozarea PO_4^{3-}* sub formă de *fosfomolibdat de amoniu*, în prezența elementelor din grupa a treia și a elementelor alcalino-pămîntoase, se execută după cum urmează:

Într-o soluție de 50–100 ml cu un conținut de fosfat alcalin corespunzător la circa 0,15 g P_2O_5, se adaugă 40 ml dintr-o soluție de NH_4NO_3 30% și 15–20 ml HNO_3 (d = 1,15) și apoi se încălzește pe baia de apă pînă la 70–80°. Pentru precipitare se adaugă apoi un mic exces dintr-o soluție fierbinte de molibdat de amoniu 3%. După precipitare, se menține pe baia de apă la 60° timp de 1/2 – 1 oră, apoi se lasă să se răcească. După 1–2 ore se filtrează printr-un creuzet filtrant, se aduce precipitatul în creuzet și se spală cu 80–100 ml soluție de azotat de amoniu acidulată cu acid azotic (5 g NH_4NO_3 și 4 ml HNO_3 la 100 ml apă), La sfîrșit, precipitatul se spală de 2–3 ori cu apă distilată. Se usucă 2–3 ore la 280–300° în cuptor electric și se cîntărește $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, $f = 0{,}05021$ ($\bar{2}{,}70082$).

Precipitatul uscat este anhidru, dar higroscopic. Se va cîntări repede, sau se va introduce creuzetul într-o fiolă de cîntărire cu dop șlefuit.

În prezență de multe săruri străine, este recomandabil să se facă o reprecipitare. În acest scop, după filtrare și spălare, precipitatul se dizolvă în 10–20 ml amoniac 10%. La soluția obținută astfel se adaugă 20 ml din soluția de NH_4NO_3 de mai sus, se încălzește și se picură 20–30 ml HNO_3 (d = 1,15) fierbinte, sub acțiunea căruia are loc reprecipitarea.

Ionii Cl^-, F^-, SiO_3^{2-} și toți acizii organici trebuie să fie îndepărtați înainte de a face precipitarea PO_4^{3-}. Prin această metodă se mai poate doza PO_4^{3-} în prezență de Fe, Mn, Al, Cr, Ni, Co, Zn, Ca, Sr, Ba și Mg.

Soluția de molibdat de amoniu se prepară astfel: 30 g molibdat de amoniu tehnic, $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$, se dizolvă prin încălzire în 500 ml apă, la care se adaugă 1–2 ml amoniac 10%. Soluția răcită se filtrează și se aduce la 1 l.

c. *Dozarea AsO_4^{3-} din arseniați.* Reactivul de precipitare este mixtura de magneziu care se prepară dizolvînd 5,5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și 7 g NH_4Cl în 65 ml apă și completînd apoi cu amoniac (d = 0,96) pînă la 100 ml (v. p. 349).

Soluția care conține arseniat alcalin, circa 0,1 g arsen la 100 ml, se acidulează cu 5 ml HCl concentrat și, pentru precipitarea As, se adaugă 10 ml mixtură de Mg pentru fiecare 0,1 g As. Se neutralizează soluția cu amoniac de circa 2,5% în prezență de fenolftaleină, apoi se adaugă 1/5 din volumul soluției, amoniac concentrat. După 12 ore se filtrează prin creuzet filtrant și se spală cu o soluție de amoniac 2,5%, care conține 2,5% NH_4NO_3. Spălarea se face pînă ce dispare reacția ionului Cl^-. Precipitatul de forma $(MgNH_4AsO_4)_2 \cdot H_2O$ se usucă la 100° apoi se calcinează, la început o oră la 500° și la sfîrșit 10 min la 900°, în cuptor electric. După răcire se cîntărește $Mg_2As_2O_7$, $f = 0{,}8949$ ($\overline{1}{,}95176$).

XI.3. Dozarea anionilor sub formă de săruri de calciu (unii acizi organici, anionii F^- și CO_3^{2-})

Din soluții apoase sau alcoolice, se pot doza sub formă de săruri de calciu acidul oxalic, acidul tartric și alți acizi organici, prin precipitare cu soluție de clorură de calciu. Precipitarea acidului oxalic ca oxalat de calciu este inversă precipitării Ca^{2+} (v. p. 351).

a. *Dozarea F^- sub formă de CaF_2* se poate face după cum urmează:

— Într-un volum de 50–100 ml, care conține fluorură alcalină neutră, pînă la 0,3 g F^-, se adaugă 5–7 ml amoniac concentrat. Se tratează la rece cu 15–20 ml soluție de $CaCl_2$ 0,5 n, se fierbe, se lasă precipitatul să se depună și se decantează de două ori cu apă pe filtru de hîrtie. Se fierbe din nou precipitatul din pahar cu 20 ml apă care conține 1 ml amoniac, apoi se aduce pe filtru și se spală de 3–4 ori cu apă caldă. Se arde filtrul umed și se calcinează la 500–600°C. După răcire se cîntărește CaF_2, $f = 0{,}4867$ ($\overline{1}{,}68724$).

— Soluțiile slab acide ce conțin F^- și 2 g CH_3COONa se diluează la 200 ml și se încălzesc pînă la fierbere. Apoi se adaugă picătură cu picătură o soluție de $CaCl_2$ 5% și se precipită CaF_2. Cu cît mai încet se adaugă reactivul, cu atît precipitatul este format din cristale mai mari. După două ore se filtrează și se spală cu apă rece, pînă ce filtratul nu mai dă reacția ionului Cl^-. Filtrul se arde și precipitatul se calcinează.

Dacă este prezent și acidul silicic, după arderea filtrului într-un creuzet de platină se adaugă HF, se evaporă, se calcinează și se cîntărește.

În prezență de acid fluorhidric sau de fluoruri acide se adaugă soluției Na_2CO_3. După încălzire se adaugă un exces de $CaCl_2$ și precipită CaF_2 și $CaCO_3$. Precipitatul se filtrează, se spală și se calcinează ca mai sus. După răcire se tratează cu atenție cu acid acetic diluat, se evaporă pe baia de apă pînă la uscare, se reia cu apă și $(CH_3COO)_2Ca$ trece în soluție. Se filtrează, se spală cu apă rece, se usucă și se calcinează. Se obțin rezultate puțin mai mici.

b. *Dozarea CO_3^{2-} sub formă de $CaCO_3$*. Precipitarea anionului carbonic sub formă de carbonat de calciu este inversă precipitării Ca^{2+} (v. p. 351).

XI.4. Dozarea anionilor sub formă de săruri de bariu (anionii corespunzători sulfului: SO_4^{2-}, S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SCN^-, CrO_4^{2-} și unii acizi organici)

Anionul SO_4^{2-} și anionii S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SCN^-, după o prealabilă oxidare la SO_4^{2-}, se precipită ca $BaSO_4$, care se cîntărește și din greutatea acestuia se deduce prin calcul cantitatea anionului căutat (v. p. 344 u., metode volumetrice).

a. *Dozarea anionului SO_4^{2-}* este simplă, în principiu procedîndu-se invers ca la dozarea cationului Ba^{2+} sub formă de $BaSO_4$ (v. p. 345).

Precipitarea SO_4^{2-} ca $BaSO_4$ se poate face și în prezență de metale grele, bivalente, exceptînd cantități mai mari de Ca, care se îndepărtează în prealabil prin precipitare cu Na_2CO_3. Cînd sînt prezenți ioni trivalenți Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, aceștia se vor precipita în prealabil cu amoniac. Cantitățile mari de amoniac trebuie să fie îndepărtate; de asemenea este nedorită prezența ionilor de CrO_4^{2-}, care precipită ca $BaCrO_4$, cum și a azotaților sau a cloraților în cantități mai mari, deoarece aceștia măresc solubilitatea $BaSO_4$. Anioni NO_3^- și ClO_3^- se pot elimina prin evaporare repetată cu acid clorhidric concentrat:

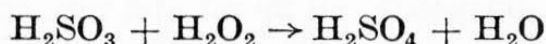


$$NO_3^- + 3Cl^- + 4H^+ \rightarrow Cl_2 + NOCl + 2H_2O$$

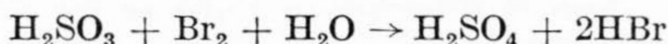


$$ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$$

b. *Anionii S^{2-}* din sulfurile solubile, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SCN^- se pot oxida la SO_4^{2-} în soluții amoniacale cu H_2O_2 (care nu conțin H_2SO_4 sau H_3PO_4), sau cu un exces de apă de brom în HCl.



$$H_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O$$



$$H_2SO_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

Cu perhidrol, oxidarea se face la început la rece și apoi la cald. Apa de brom se adaugă la rece și după cîteva ore se evaporă pe baia de apă. Înainte de precipitarea SO_4^{2-} cu $BaCl_2$, se elimină H_2O_2 sau excesul de brom prin încălzire.

În sulfurile solubile se adaugă oxidantul în mici cantități și se așteaptă pînă ce sulful separat se redizolvă:



$$S^{2-} + 4H_2O_2 = SO_4^{2-} + 4H_2O$$

După terminarea oxidării, se fierbe pentru a elimina excesul de oxidant.

c. *Sulful din sulfurile insolubile în apă*, dar care se descompun ușor cu acizi, se dozează după ce H_2S rezultat prin tratare cu acizi se prinde într-un vas care conține soluție amoniacală de H_2O_2. Degajarea H_2S se

face într-un vas prevăzut cu 1—2 vase de absorbție și se antrenează cu un curent de hidrogen.

d. *Sulful din sulfurile insolubile și din sulfurile naturale* după ce se oxidează, se dozează tot ca $BaSO_4$. Oxidarea se poate face prin două metode :

— *Oxidarea pe cale umedă* a sulfurilor naturale, fin pulverizate, se face cu apă de brom, întîi la rece, apoi la cald, sau cu acid azotic fumans în aceleași condiții, iar la urmă se descompun azotații și se elimină excesul de acid azotic prin evaporări repetate cu acid clorhidric concentrat. Oxidarea pe cale umedă se poate face și cu apă regală, formată dintr-un volum de HNO_3 concentrat (d = 1,42) și 5—6 volume HCl concentrat (d = 1,19), pentru a avea raportul molecular de $1HNO_3 : 3HCl$. Tratarea minereului fin pulverizat se face la rece, cu mici cantități de apă regală. După 1/2—1 oră, proba se încălzește pe baia de apă pentru evaporare și se tratează din nou cu o cantitate mică de apă regală, iar la urmă cu un exces de HCl concentrat, pentru a îndepărta acidul azotic. Cînd sulful se separă în particule mici în cazul unei reacții puternice de la început, se poate oxida și aduce în soluție, adăugînd puțin $KClO_3$ solid. Dacă sulful se adună în granule mari, operația se reia de la început cu mai multă atenție.

— *Oxidarea pe cale uscată* se face prin topire cu un amestec de Na_2CO_3 și $NaNO_3$ (2 : 1). Se ia din acest amestec de 10 ori cantitatea de minereu. Topirea se poate face în creuzet de nichel sau chiar de porțelan. După ce s-a răcit, topitura se reia cu apă caldă, se încălzește, se filtrează oxizii și carbonații bazici și se spală cu apă fierbinte. Filtratul se evaporă de 2—3 ori pînă la uscare cu acid clorhidric concentrat, pentru a distruge azotatul și excesul de azotat adăugat. Se reia cu apă, se filtrează silicea separată și, deoarece sînt multe săruri alcaline, se precipită SO_4^{2-} cu $BaCl_2$ în soluția mult diluată (400—500 ml).

e. *Anionii* CrO_4^{2-} se pot doza sub formă de săruri de bariu, după cum s-a arătat mai înainte. La fel, numeroși acizi organici, ca : acidul propionic, acidul malonic, acidul tartric, acidul citric etc., se dozează prin precipitare cu $BaCl_2$ din soluții concentrate și neutre.

XI.5. Dozarea anionilor sub formă de săruri de plumb (anionii F^-, SeO_4^{2-})

a. *Dozarea F^- sub formă de PbFCl.* Într-o solnție (100 ml) care conține fluorură alcalină (0,01—0,2 g F) se adaugă cîte puțin acid azotic n/2 pînă la pH = 4,1...4,8 (virajul spre roșu al roșului de metil). Precipitarea se face la rece cu 300 ml soluție saturată de $PbCl_2$ (12 g $PbCl_2$ la litru). După 4—12 ore de repaus se filtrează pe un creuzet filtrant. Precipitatul se spală întîi cu 30—50 ml soluție saturată cu PbFCl și apoi de 2—3 ori cu apă. Se usucă la 130° și se cîntărește PbFCl, $f = 0,07261$ ($\bar{2},86098$). Rezultatele sînt puțin mai mici, din cauza solubilității în apă a PbFCl.

b. *Dozarea SeO_4^{2-} sub formă de $PbSeO_4$.* Pentru seleniați, *R. Ripan* a propus o metodă de precipitare și dozare a ionului SeO_4^{2-} sub formă de $PbSeO_4$.

Soluția care conține seleniați în concentrație de aproximativ 0,01 mol/l se încălzește la fierbere și se adaugă, picătură cu picătură, o soluție de $Pb(NO_3)_2$ 0,5 m introducînd un exces de 0,1 — 0,2 ml. Se for-

mează imediat un precipitat cristalin. Soluția se fierbe cîteva secunde agitînd continuu. Apoi se întrerupe fierberea și se adaugă alcool, pînă ce soluția ajunge la o concentrație de 30–35% alcool. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se lasă să se răcească la temperatura obișnuită 4–5 ore; în prima oră se agită din cînd în cînd. După acest timp se filtrează printr-un creuzet filtrant și se spală, prin decantare, cu alcool de 30%, apoi cu 3 ml alcool de 95%, cu 1–2 ml eter, se usucă în vid și se cîntărește $PbSeO_4$, $f = 0{,}40967$ ($\bar{1}{,}61245$). Se obțin rezultate foarte precise.

Este important ca la precipitare să nu se adauge un exces prea mare de reactiv. Cîteva picături sînt suficiente, deoarece $PbSeO_4$ adsoarbe $Pb(NO_3)_2$.

XI.6. Dozarea anionilor sub formă de săruri de potasiu (anionii ClO_4^-, $PtCl_6^{2-}$, tartric și heteropoliacizii)

Determinarea anionilor cu săruri de potasiu se face mult mai rar, pentru anionii: ClO_4^-, $PtCl_6^{2-}$, acid tartric și heteropoliacizii silicowolframic, silicofosforic, silicomolibdenic și fosfomolibdenic.

De exemplu, acidul percloric sau ClO_4^-, care se află în volum cît mai mic, se încălzește la 80–90° și se precipită cu o soluție saturată de acetat de potasiu. Se lasă să se răcească și după o oră se filtrează prin creuzet filtrant, se spală cu apă care conține acetat de potasiu, apoi cu alcool, se usucă 1–2 ore la 110° și se cîntărește $KClO_4$, $f = 0{,}71785$ ($\bar{1}{,}85603$).

XI.7. Dozarea anionilor sub formă de săruri de mercur (anionii acidului fosforos, hipofosforos și ai acidului formic)

Ionul HPO_3^{2-} din acidul fosforos și fosfiți și ionul $H_2PO_2^-$ din hipofosfiți se pot doza indirect prin reducerea $HgCl_2$ la Hg_2Cl_2 care se cîntărește ca atare. Soluția de precipitare este preparată din 50 ml $HgCl_2$ 3%, 20 ml CH_3COONa 10% și 5 ml acid acetic. La soluția care conține HPO_3^{2-}, sau $H_2PO_2^-$ se adaugă la rece, picătură cu picătură, reactiv mercuric și apoi se ține pe baia de apă la 30–45°. După răcire se filtrează pe creuzet filtrant, se spală precipitatul de 2–3 ori cu HCl 1%, apoi de 4 ori cu apă caldă. Se usucă 1–2 ore la 105° și se cîntărește Hg_2Cl_2.

În mod asemănător se precipită ionul HCO_2^- și se cîntărește tot Hg_2Cl_2.

XI.8. Dozarea anionilor sub formă de oxizi

a. *Precipitarea acizilor metalici sub formă de săruri mercuroase și transformarea lor în oxizi*. După această metodă se pot doza Cr, Mo, V și W cînd se găsesc în soluție sub formă de cromați, molibdați, vanadați și wolframați alcalini solubili, prin precipitare cu $Hg_2(NO_3)_2$. Sărurile mercuroase astfel obținute se transformă prin calcinare în oxizii respectivi: Cr_2O_3, MoO_3, V_2O_5 și WO_3.

De exemplu, soluția neutră sau slab acidulată cu acid azotic (în absența ionilor Cl^- și în prezență numai de mici cantități de SO_4^{2-}) care conține M_2CrO_4 sau $M_2Cr_2O_7$, se tratează la rece cu o soluție de $Hg_2(NO_3)_2$ și se formează Hg_2CrO_4 brun. Prin încălzire la fierbere, precipitatul devine cristalin și de culoare roșie vie. Cînd precipitarea este cantitativă, precipitatul se depune repede, iar soluția de deasupra este incoloră. După răcire, se filtrează prin hîrtie de filtru și se spală cu apă care conține puțin azotat mercuros, sau cu o soluție de $Hg_2(NO_3)_2$ 0,01 n. Filtrul cu precipitat se usucă, se arde filtrul separat și totul se calcinează (în nișă) pînă la greutate constantă.

Molibdații, wolframații și vanadații alcalini se pot precipita în același mod, însă după filtrare, precipitatele se dizolvă în acid azotic 2n iar soluția se prinde într-un creuzet de porțelan cîntărit. După evaporare la uscare molibdatul mercuros se calcinează treptat pînă la 450° (nu mai mult), wolframatul mercuros pînă la 900°, iar vanadatul mercuros pînă la 650°.

b. *Precipitarea anionilor ca oxizi hidratați și transformarea lor în oxizi.* Soluțiile care conțin silicați solubili, wolframați alcalini, acid ortotitanic sau sulfat de titan, săruri stanice, niobați și tantalați alcalini, săruri de zirconiu și săruri manganoase, prin tratare cu HCl, HNO_3 sau H_2SO_4, sau prin evaporare în prezența acestor acizi pînă la uscare și reluare cu apă, separă datorită hidrolizei ortoacizii, sau oxizii hidratați, sub formă de precipitate gelatinoase. Filtrate pe hîrtie de filtru, spălate cu apă și calcinate, unele pînă la 1 000 — 1 100°, acestea se transformă în oxizii respectivi : SiO_2, WO_3, TiO_2, SnO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, ZrO_2 care se cîntăresc.

1. *Dozarea SiO_3^{2-}.* Soluția care conține silicați se evaporă de mai multe ori cu HCl concentrat pînă ce acidul silicic devine practic insolubil, prin deshidratare. Reziduul se umezește cu HCl, se reia cu apă, se filtrează prin filtru de hîrtie și se spală cu apă fierbinte. Filtrul cu precipitat se arde umed în creuzet de platină și se calcinează la 1 000°. După răcire se cîntărește SiO_2.

Aproape totdeauna silicea reține Fe, Al, Ti, Nb, Ta etc. De aceea, pentru a constata puritatea SiO_2 cîntărit după calcinare, aceasta se tratează cu $HF+H_2SO_4$, se evaporă pe baia de apă, apoi pe flacără și reziduul rămas se calcinează din nou și greutatea sa se scade din greutatea inițială a SiO_2. Silicea a fost îndepărtată sub formă de SiF_4 volatilă.

2. *Dozarea rapidă a SiO_3^{2-} cu gelatină.* La soluția clorhidrică (circa 10—15 ml) ce conține silicați, se adaugă 5—6 picături de H_2SO_4 (1 : 2) și se încălzește pînă aproape de fierbere, cu paharul acoperit. Se îndepărtează de pe flacără, se spală sticla de ceas cu 10—15 ml apă fierbinte. Se adaugă în pahar 5 ml dintr-o soluție rece de gelatină proaspăt preparată (1 g gelatină în 100 ml apă fierbinte) și nu mai veche de 2—3 zile. După adăugarea soluției de gelatină se amestecă bine 2—3 min și se filtrează repede la trompă de vid, pe un filtru cantitativ, pe care se pune în prealabil o cantitate mică de terci de filtru. După filtrarea soluției se spală și se calcinează, ca mai sus.

c. *Dozarea telurului sub formă de TeO_2.* Metodele cele mai bune pentru dozarea Te, *cînd se găsește singur* sau *în prezența seleniului*, sînt acelea prin care Te se precipită ca TeO_2, deoarece TeO_2 are o compoziție constantă, este stabil față de aer, nu este higroscopic, nu se hidratează în apă acidulată și solubilitatea lui în apă este de numai $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ (1 : 150 000), la temperatură obișnuită.

Dozarea Te sub formă de TeO_2 după metoda C. Gh. Macarovici. TeO_2, teluriţii alcalini, acidul teluros sau telurul dizolvat cu acid azotic şi evaporat apoi la uscare, se dizolvă în 2–6 ml soluţie NaOH 2n, se diluează la 100 ml, se adaugă 4–5 picături indicator (0,1 g purpură de bromcresol la 100 ml alcool) şi se aduce soluţia la fierbere. În timp ce soluţia fierbe uşor, se adaugă agitînd, picătură cu picătură, acid acetic 2n pînă ce indicatorul virează de la violet-purpuriu spre galben (pH = 5). Se continuă fierberea pînă ce precipitatul devine cristalin pulverulent şi se depune uşor. După 6–12 ore, se filtrează pe creuzet filtrant şi se spală cu apă rece. Volumul apei întrebuinţate pentru aducerea precipitatului în creuzet şi spălarea lui, trebuie să fie limitat între 40–60 ml. Pentru a desprinde uşor precipitatul prins pe pereţii paharului, se adaugă 1–3 ml alcool, atunci cînd se întrebuinţează vergeaua cu cauciuc. După spălarea cu apă se spală cu alcool, eter, se usucă în vid şi se cîntăreşte TeO_2. După această metodă, telurul se poate doza şi în prezenţa seleniului, dar nu în prezenţa altor elemente ce pot precipita în mediu alcalin.

XI.9. Precipitarea anionilor cu substanţe organice

Unii anioni se pot precipita cu anumite substanţe organice, ca benzidină, nitronă, α-dinafto-dimetil-amină etc.

a. *Anionii WO_4^{2-} şi SO_4^{2-}* se pot precipita cu benzidină ($H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$) sub formă de wolframat sau sulfat de benzidină. Wolframatul de benzidină se calcinează (la 800°) pînă la WO_3 şi se cîntăreşte. Sulfatul de benzidină se reia cu apă şi se titrează la cald cu o soluţie de NaOH 0,1 n. Reactivul de precipitare este clorhidratul de benzidină solubil în apă, 20g benzidină şi 25 ml HCl (d = 1,19) se dizolvă la 1 l de apă. Pentru 0,1 g WO_3 se adaugă 6 ml de reactiv.

b. *Anionii monovalenţi NO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-, ReO_4^- şi acidul picric* se precipită cu soluţie de acetat de nitronă (1,4-difenil-3,5-endanilo-dihidrotriazol).

Reactivul de precipitare se prepară dizolvînd 10 g nitronă în 5 ml acid acetic glacial şi diluînd apoi la 100 ml.

Dozarea NO_3^-. O soluţie neutră (5–25 ml) de nitrat 0,1 n se acidulează cu 10 picături de H_2SO_4 2 n şi se diluează la 80–100 ml. Se aduce la fierbere şi se adaugă 10–15 ml acetat de nitronă. Se lasă să stea circa două ore în apă cu gheaţă şi apoi se filtrează printr-un creuzet filtrant. Precipitatul cristalin se spală la temperatura camerei cu 20–25 ml soluţie saturată cu nitrat de nitronă, apoi de trei ori cu cîte 3 ml apă rece şi se aspiră energic la trompă. Se usucă la 110° timp de 1–2 ore, apoi se cîntăreşte $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$, $f = 0{,}1653$ ($\bar{1}{,}21822$).

La precipitarea NO_3^-, cu nitronă, prezenţa anionilor: Br^-, I^-, NO_2^-, CrO_4^{2-}, ClO_3^-, ClO_4^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $C_2O_4^{2-}$, ca şi a acidului picric este nedorită.

c. *Anionii NO_3^-, ClO_3^- şi ClO_4^-* se pot precipita cu o soluţie de α-dinafto-dimetil-amină. La soluţia care conţine unul din aceşti ioni se adaugă la fierbere 10 ml reactiv. După trei ore, soluţia rece se filtrează şi se spală cu apă rece. Se usucă o oră la 110° şi se cîntăreşte $(C_{10}H_7CH_2)_2NH \cdot X$. Reactivul se prepară astfel: 10 g α-dinafto-dimetil-amină se dizolvă în 50 ml acid acetic glacial şi se diluează cu 50 ml apă. Dozările nu se fac în prezenţa ionilor de halogen sau de nitrit.

XI.10. Dozarea anionilor sub formă de ammine complexe

Unii anioni se pot doza sub formă de ammine complexe ca și cationii (v. p. 352 și următoarele). De exemplu cu $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ se pot precipita cantitativ acizii vanadiului, elaborîndu-se metode de dozare pentru anionii VO_3^{3-}, $V_2O_7^{4-}$, $V_6O_{16}^{2-}$, apoi $[Fe(CN)_6]^{4-}$, iar Gh. Spacu și colab. precipită anionul $[TlCl_6]^{3-}$ sub formă de $[Co(NH_3)_6][TlCl_6]$ etc. Utilizînd același reactiv, *I. G. Murgulescu și C. Drăgulescu* precipită anionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ sub formă de $[Co(NH_3)_6]$ $[Fe(CN)_6]$. Precipitatul se spală cu soluție saturată de reactiv precipitant, cu alcool, cu eter și se usucă în vid.

XI.11. Dozarea anionilor sub formă de elemente (anionii seleniului și ai telurului)

a. *Dozarea seleniului din seleniți și seleniați*. În general, anionii seleniului se reduc *la seleniu elementar* cu ajutorul diferiților reducători și mai cu seamă cu săruri de hidrazină și SO_2.

1) Soluția, care conține într-un volum de 100—200 ml 0,1—0,5 g selenit sau acid selenios liber, se acidulează cu 10—20 ml HCl 25%. Dacă în soluție există acid azotic liber, se neutralizează întîi cu amoniac și apoi se adaugă HCl concentrat sau, mai bine încă, se evaporă soluția, înainte de precipitare, cu acid sulfuric. Precipitarea seleniului elementar se face prin reducere cu o soluție de sulfat de hidrazină 10%, barbotînd în același timp la temperatura de 40°un curent de SO_2. La sfîrșit, soluția se fierbe cu refrigerent ascendent, cînd seleniul devine negru-cenușiu și ușor de filtrat, iar excesul de SO_2 se degajă. După 3—4 ore de repaus la cald, se filtrează prin creuzet filtrant, se spală cu soluție de HCl 1 n, cu apă curată, cu alcool, cu eter, se usucă în vid și se cîntărește *seleniul metalic*.

Soluțiile care conțin acid selenios nu se evaporă cu acid clorhidric, ci cu acid sulfuric. Evaporarea nu se efectuează niciodată pînă la uscare, deoarece atunci au loc pierderi mari de seleniu. Seleniații se pot doza în același mod, procedînd exact ca în cazul seleniților.

2) Din selenocianuri MSeCN, seleniul se poate precipita sub formă elementară prin simplă tratare cu HCl la cald. În timp ce se degajă HCN, seleniul se separă sub formă coloidă-roșie, care după cîteva minute de încălzire se aglomerează, transformîndu-se în *seleniu metalic cenușiu*, care se filtrează prin creuzet filtrant, se spală cu apă caldă, apoi cu apă rece, cu alcool și eter și se usucă în vid.

3) Seleniurile sînt atacate cu HNO_3 și evaporate pînă la crustă cristalină. Astfel, seleniurile trec în seleniți. După evaporare, se reia cu HCl diluat, apoi se face soluția slab amoniacală și se procedează mai departe ca la punctul 1).

b. *Dozarea telurului din teluriți și telurați*. După *A. Brukl*, soluția acidă de telurit se alcalinizează cu NH_4OH și se încălzește ușor. Se adaugă o soluție de sulfură de amoniu galbenă, picătură cu picătură, pînă ce precipitatul rezultat la început se redizolvă complet. Apoi se adaugă 20—25 ml dintr-o soluție saturată de Na_2SO_3 și se menține la fierbere 20 min. Telurul se precipită ca element. După aceasta se diluează la 200—300 ml, se mai adaugă sulfit de sodiu și se fierbe din nou. După depunerea precipitatului, se filtrează și se spală cu apă

fierbinte. La urmă se spală cu alcool și eter și se usucă la 100° sau în vid. Se cîntărește *telur metalic*.

XI.12. Determinarea CO_3^{2-} din carbonați

1) Din carbonații puri care se descompun ușor și complet la încălzire și nu suferă nici o altă schimbare (oxidare etc.), CO_2 se poate determina prin pierderea de greutate la calcinare. Așa se determină CO_2 din carbonații de Zn, Pb, Cu, Ca, Mg.

Cînd carbonatul conține și apă sub formă de umiditate sau cînd apa poate să rezulte prin descompunerea carbonaților bazici (de exemplu malachit, azurit etc.), atunci ea se determină pe o cantitate separată, se calculează și se scade din pierderea de greutate la calcinare. Acest procedeu are o aplicare limitată.

2) Se mai poate determina CO_2 din carbonați prin încălzirea lor cu metafosfat de sodiu :



$$NaPO_3 + MCO_3 = NaMPO_4 + CO_2$$

Încălzirea se face în creuzet de platină sau de nichel. Se încălzesc mai întîi, cu atenție, 3 g $NaPO_3$ pînă la roșu și se menține aproximativ 45 minute. După răcire se cîntărește și apoi iar se încălzește cîte 15 min pînă la greutate constantă. După răcire se cîntărește direct în creuzetul cu metafosfat de sodiu, 0,5—1 g din carbonatul de analizat, fin pulverizat. Se încălzește acum încet pînă la topire și se menține în stare topită 15 min. După răcire se cîntărește, iar prin diferența de greutate se deduce CO_2 degajat.

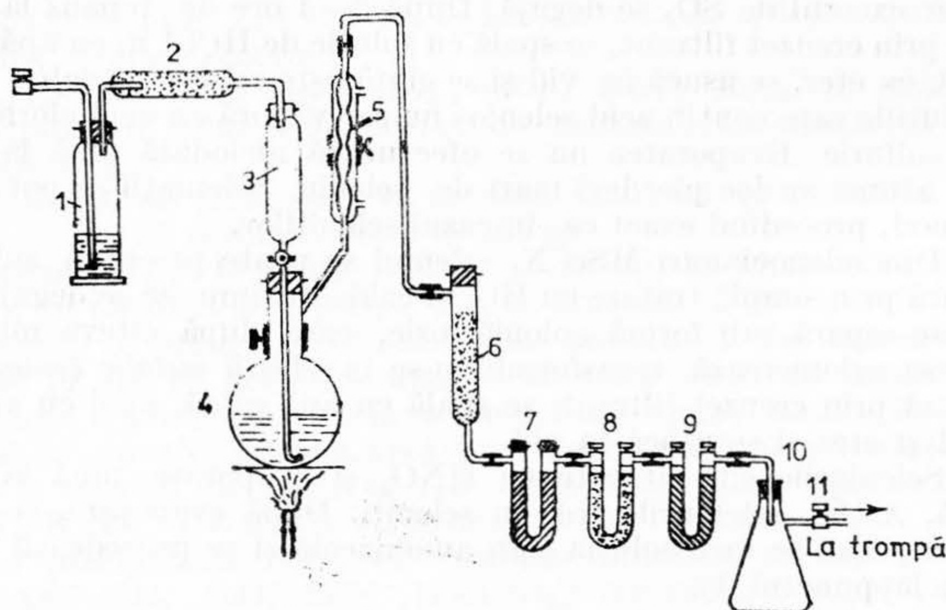


Fig.98. — Aparat pentru dozarea CO_2 din carbonați.

3) Metodele descrise mai sus sînt metode indirecte, dar CO_2 se poate doza și direct : se descompun carbonații cu acid, CO_2 degajat se prinde în vase de absorbție și se cîntărește.

Substanța absorbantă poate fi sau azbest sodat sau soluție de KOH 30% ce se află într-un vas de absorbție. Aparatura se montează cu multă grijă, ca în fig. 98.

În vasul spălător *1* se află o soluție de KOH 30%, iar în tubul *2* var sodat sau azbest sodat. Și unul și altul servesc pentru curățirea aerului de CO_2. Într-o pîlnie cu robinet *3* se introduce HCl. Tubul de scurgere al pîlniei ajunge pînă la fundul vasului *4*, iar la extremitate este întors o dată, cum se vede în figură. Vasul de descompunere *4*, cu capacitate de 250 ml, este sudat cu un refrigerent *5*, lung de circa 25 cm pentru a usca CO_2 care se degajă. Tubul *6* conține piatră ponce îmbibată cu $CuSO_4$, pentru a reține HCl antrenat și mici cantități de H_2S ce eventual s-ar degaja din substanța de analizat (carbonați naturali). Tubul *7* este umplut cu $CaCl_2$ granulată, pentru uscarea gazelor. Tubul *8* se umple cu var sodat, sau mai bine cu azbest sodat. Acesta este tubul care reține CO_2 din carbonatul descompus și care se cîntărește înainte și după absorbție (în locul tubului *8* se poate întrebuința un vas de absorbție cu KOH 30%, ca la determinarea carbonului din substanțele organice). Ultimul tub *9* este umplut 3/4 cu var sodat sau azbest sodat și 1/4 cu $CaCl_2$ granulată, pentru a împiedica pătrunderea CO_2 și a umidității din afară în tubul de absorbție *8*. Vasul *10* are rolul unui dispozitiv de siguranță înaintea trompei de apă.

Tuburile *2*, *6*, *7*, *8* și *9* conțin substanțe absorbante și sînt închise, la ambele părți cu dopuri de vată. Robinetele sînt unse cu puțină unsoare de robinete. Diferitele părți ale aparatului se leagă între ele sticlă la sticlă, cu ajutorul unor tuburi mici de cauciuc cu pereții groși.

Piatra ponce, de mărimea unui bob de mazăre, se cerne și înainte de a fi introdusă în tubul *6* se umezește cu o soluție saturată de $CuSO_4$. După ce se scurge excesul de soluție, se introduce într-o capsulă și se usucă la 150—180°, amestecînd pulberea, pînă ce devine albă.

$CaCl_2$ sub formă de granule se pune în tubul *7*, după ce a fost cernută, se trece un curent de CO_2 și apoi se lasă tubul cu CO_2 peste noapte, pentru a se fixa pe CaO, care se află adesea în $CaCl_2$. A doua zi se aspiră prin acest tub, timp de 1—2 ore, un curent de aer uscat.

După ce se montează întreaga aparatură, se încearcă dacă dopurile și robinetele închid bine la toate legăturile.Pentru aceasta se pun în vasul *4* circa 20 ml apă, în așa fel ca să fie acoperit capătul tubului pîlniei *3*. Se aspiră un curent de aer cu ajutorul trompei, potrivind astfel deschiderea clemei 11, încît să treacă 3—4 bile pe secundă. Ca numărător de bule se folosește un vas spălător, cu acid sulfuric concentrat legat între *9* și *10* (acest vas spălător cu acid sulfuric poate înlocui cu totul tubul *9*, avînd același rol). Se închide acum capătul țevii de sticlă care pătrunde în vasul *1* cu un tub de cauciuc și clemă, toate robinetele rămînînd deschise și se aspiră mereu la trompă. După ce a încetat trecerea bulelor, se așteaptă 5—10 min, în care timp nu trebuie să treacă nici o bulă prin vasul spălător dintre *9* și *10*. După ce se deschide foarte încet clema de la extremitatea vasului *1*, se lasă să treacă aer cu un debit de două bule pe secundă, timp de 15 min.

Acum se închid robinetele tubului de absorbție *8*, se desprinde tubul din aparatură, se șterge cu o cîrpă fără scame, se duce lîngă balanță și după o jumătate de oră se cîntărește. Înainte de cîntărire se deschid robinetele și se închid la loc pentru o clipă, ca să se stabilească presiunea în interior.

Pentru determinare se cîntăresc 0,2—1,5 g din substanța de analizat, după conținutul de CO_2. Se introduce substanța în vasul de descompunere *4*, cu ajutorul unui tubușor de cîntărire lung (sau cu ajutorul unei eprubete), care se spală cu apă rece, fiartă în prealabil. Se montează aparatul fără tubul de absorbție *8* și se trece un curent de aer cu un debit de 3—4

bule pe secundă, timp de 5—10 min, pentru a îndepărta aerul care conține CO_2. După ce se leagă și tubul *8*, se deschid robinetele tubului. Se închide robinetul pîlniei *3*, se scoate repede tubul *2*, se introduce în pîlnie 350 ml HCl concentrat (1: 1) (din care s-a îndepărtat CO_2 prin fierbere), se fixează imediat la loc tubul *2*, și se deschide încet robinetul pîlniei *3*, în așa fel încît să aibă loc o degajare înceată de CO_2. Cînd s-a adăugat aproape tot acidul clorhidric și dezvoltarea de gaz s-a micșorat, se închide iarăși robinetul pîlniei *3* și se încălzește încet vasul de descompunere *4* pînă ce conținutul se apropie de temperatura de fierbere și reacția s-a terminat. Atunci se aspiră un curent de aer prin întregul aparat cu un debit de două bule pe secundă. Se încălzește încă 2—3 min și apoi se îndepărtează flacăra. Curentul de aer se lasă să treacă o jumătate de oră, se închid robinetele tubului *8* și se cîntărește în aceleași condiții ca la început. Creșterea greutății corespunde cantității de CO_2 degajat din substanța analizată.

Aparatul se poate monta cu mici modificări, după posibilitățile existente, însă modul de lucru rămîne același.

În tubul *6* se pot introduce și alte substanțe absorbante, curățitoare ale gazului CO_2. De exemplu se pot întrebuința CrO_3, care oxidează și reține H_2S și SO_2, sau Ag_2SO_4 care poate fixa HCl, H_2S sau Cl_2.

CO_2 din carbonați se mai poate doza, însă cu mai puțină precizie, și cu ajutorul unor aparate care se cîntăresc înainte și după descompunerea substanței cu HCl și după îndepărtarea CO_2 și înlocuirea lui cu aer (aparatul lui Geissler și altele).

Alte metode realizează dozarea bioxidului de carbon prin tratarea arbonaților cu acid clorhidric și măsurarea volumului de CO_2 degajat.

XII. Separările

Problema separării cantitative a mai multor elemente care se găsesc într-o soluție nu este o problemă prea ușoară pentru un chimist. În literatura chimică sînt descrise foarte multe metode de separare cantitativă și greutatea constă tocmai în alegerea acestor metode. Există metode care se întrebuințează pentru cazuri cu totul particulare, dar sînt și procedee generale de separare care se utilizează în mod frecvent.

În primul rînd, pentru ca să se poată alege o anumită metodă de separare, trebuie să se cunoască compoziția calitativă a substanței de analizat. Analiza calitativă dă o indicație și asupra raportului cantitativ al diferitelor elemente sau ioni care participă la alcătuirea substanței și care adeseori ușurează alegerea metodei de separare și de dozare. Alegerea celei mai corespunzătoare metode depinde atît de natura și proporția componenților, cît și de gradul de exactitate cerut.

Nu rareori, la analiza cantitativă completă a unei substanțe, a unui aliaj sau a unui minereu, se combină metodele gravimetrice pentru dozarea unor componenți cu metode volumetrice pentru dozarea altor componenți, cum și cu alte metode de cercetare, colorimetrice, gaz-volumetrice etc.

Operația nouă cu care trebuie să se obișnuiască chimistul în cazul separărilor este prinderea cantitativă a soluțiilor, la filtrarea unui precipitat. Foarte frecvent, în soluțiile filtrate urmează să se dozeze un alt component sau chiar mai mulți. De aceea se cere toată grija la filtrare și la transvazarea filtratului, pentru a nu se pierde din soluție. Filtratul se colectează întotdeauna în vase perfect curate, iar diferitele cantități de filtrat prinse în vase diferite se adună pentru reprecipitări sau pentru prelucrare ulterioară, spălîndu-se atent vasele din care s-au făcut transvazările.

Principiile generale de separare și de dozare. La descrierea metodelor de dozare a cationilor s-au menționat metodele care servesc în același timp și pentru unele separări. În partea generală, la capitolul despre precipitări, s-au subliniat și posibilitățile de separare, mai ales în cazul precipitării ca sulfuri sau ca hidroxizi. În cele ce urmează, pe lîngă descrierea altor principii și metode de separare, se va reveni și asupra acestora cu unele completări.

Cele mai multe metode de separare se bazează pe diferența de solubilitate a precipitatelor în diferite medii : alcalin, acid, neutru (deci prin fixarea pH-ului soluției) sau într-un mediu salin anumit, ca și în cazul analizei calitative. Separarea se poate realiza și prin formarea de complecși ; prin oxidarea sau reducerea prealabilă a unui element etc. Mai rare sînt metodele care se bazează pe diferența de volatilitate, în anumite condiții,

a unor componenți. După acest principiu se separă și se determină apa, CO_2, NH_3, SiF_4, $AsCl_3$, Hg metalic etc.

Adesea separările se pot face direct, fără condiții speciale. Uneori însă, un element precipitat sub o formă anumită antrenează în parte și alte elemente din soluție. În aceste condiții este necesară o reprecipitare, care se repetă de 2—3 ori.

XII.1. Separarea cu ajutorul reactivilor specifici

În unele cazuri, dozarea unui element dintr-un amestec se poate face ca și cum ar fi singur în soluție. De exemplu, pentru unele săruri simple, dozarea cationului se face pe probe separate de cele pe care se face dozarea anionului. Alteori, elementele se pot doza unele după altele pe aceeași probă : se determină un component, iar în soluția filtrată se determină al doilea, sau pe altă probă se determină ceilalți componenți în prezența celui ce a fost dozat. Acest principiu se poate aplica totdeauna cînd se întrebuințează *reactivi specifici de precipitare.*

Astfel, argintul se poate precipita ca AgCl în prezența tuturor celorlalte metale, cu excepția Pb^{2+}, Hg_2^{2+} și Tl^{+}. Plumbul se dozează în general ca $PbSO_4$ și sub această formă se poate separa cantitativ de Cu, Cd, Zn, Sn. Nichelul se poate separa de aproape toate elementele sub formă de nichel-dimetil-glioximă. În alte cazuri, un reactiv devine specific în prezența unei anumite concentrații de ioni de hidrogen. De exemplu, precipitarea Ba^{2+} sub formă de $BaCrO_4$ în soluție acetică, în prezența calciului.

Pentru ilustrarea acestui principiu, al reactivului specific de precipitare, se dau următoarele exemple :

a. *Separarea calciului de magneziu.* Această metodă se bazează pe diferența de solubilitate a oxalaților : $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ este insolubil în soluție de oxalat de amoniu, iar oxalatul de magneziu formează o sare complexă solubilă. Precipitarea se face cu o soluție fierbinte de $(NH_4)_2C_2O_4$ în soluție diluată care conține NH_4Cl. Dar eroarea rezultată prin influența Mg^{2+} este mai mică cînd se precipită Ca^{2+} în soluție slab acidă cu acid oxalic și apoi se neutralizează, decît atunci cînd se precipită, ca de obicei, în soluție alcalină cu oxalat de amoniu. După W. C. Blasdale se procedează astfel : la soluția care conține ioni de Ca^{2+}, Mg^{2+} și metale alcaline, se adaugă 3—4 g NH_4Cl, se diluează pînă la 300 ml și se încălzește la fierbere, iar pentru precipitare se dizolvă 1 g acid oxalic. După aceasta, se neutralizează în interval de 5 min cu o soluție de NH_3 1% și se filtrează după un repaus de 2—3 ore. Filtrarea oxalatului de calciu, spălarea și celelalte operații se fac în mod obișnuit, așa cum s-a descris și la alte metode. În filtrat se poate doza Mg^{2+} după metoda cunoscută, sub formă de $Mg_2P_2O_7$. Dozarea termogravimetrică a Ca^{2+} și Mg^{2+}, vezi p. 266 u..

Dacă trebuie să se separe Mg pentru a putea doza metalele alcaline, se va proceda așa cum se arată la analiza silicaților.

b. *Dozarea nichelului în oțeluri speciale.* Se cîntărește 1 g oțel care conține circa 1% Ni. Dacă procentul de nichel este mai mare, se va cîntări mai puțin. Se dizolvă oțelul într-un pahar de 400 ml acoperit cu o sticlă de ceas, cu 50 ml HCl (1 : 1) și, eventual, se încălzește. Se adaugă 10 ml HNO_3 (1 : 1) și se fierbe cîteva minute pentru ca să se oxideze Fe^{2+} la

Fe^{3+}. Fierberea se continuă pînă cînd tot oxidul de azot dispare și apoi se diluează la 200 ml. Se dizolvă acum 7 g de acid tartric și se neutralizează cu amoniac concentrat, adăugînd 1 ml in exces. După ce se filtrează de micile cantități de acid silicic, cărbune etc., se spală filtrul cu apă fierbinte iar soluția filtrată se acidulează slab din nou cu HCl și se încălzește aproape la fierbere. Se adaugă soluția alcoolică de dimetil-glioximă 1%, cîte 5 ml din această soluție pentru fiecare 0,01 g Ni. Imediat se lasă să picure amoniac diluat pînă ce soluția miroase ușor a amoniac. Se filtrează după o oră și se continuă ca la metoda obișnuită de dozare a nichelului.

În prezență de Mn, Fe^{2+}, Co, Zn, dozarea nichelului se face direct fără alte precauții, însă în prezență de Fe^{3+}, Al^{3+} și Cr^{3+} se procedează ca mai sus. Elementele trivalente se mențin în soluție sub formă de complecși tartrici.

În oțel, de obicei, fierul nu se dozează. Dacă se consideră însă un aliaj care conține aproape în părți egale Fe și Ni, atunci pentru dozarea fierului se procedează astfel:

Soluția din care s-a filtrat nichel-dimetil-glioxima și care conține mai mult de 0,2 g Fe, se neutralizează cu H_2SO_4, diluat, apoi se tratează cu 2 ml H_2SO_4 concentrat (1 :1) și se saturează cu H_2S pentru a se reduce Fe^{3+} la Fe^{2+}. Acum se adaugă amoniac concentrat (1: 1) în exces și se introduce mai departe H_2S, timp de o jumătate de oră, pînă se precipită complet FeS. Precipitatul se filtrează pe hîrtie de filtru cu pori mici, se spală bine cu apă ce conține $(NH_4)_2S$ incoloră, pentru a îndepărta acidul tartric și apoi se dizolvă precipitatul de pe filtru ca HCl concentrat (1 :1) fierbinte. Se oxidează cu apă de brom, H_2O_2 sau HNO_3 concentrat și se precipită $Fe(OH)_3$ cum se descrie la metoda obișnuită de dozare a fierului.

Separarea cationilor cu ajutorul unor reactivi nespecifici, cum este oxi-chinolina, se bazează pe solubilitatea diferită a oxi-chinolaților în condiții de lucru diferite. Astfel unii oxi-chinolați precipită din soluții care conțin 10% acid acetic (Fe, Cu etc.). Alți oxi-chinolați precipită din soluții mai puțin acide (Bi, Zn), neutre (Co, V) sau chiar amoniacale (Mn, Mg).

Dacă la soluțiile alcaline (cu NaOH) se adaugă acid tartric, atunci Al, Fe, Cr, Bi, Sn^{4+}, SbO_4^{3-} nu precipită cu oxi-chinolina, în timp ce Mg, Cu, Cd, Zn și alți cationi precipită.

În soluții acide se poate precipita Cu cu mercapto-benztiazol, separîndu-se de Cd, Zn, Co, Ni etc.; pe urmă se face soluția amoniacală, precipitîndu-se și Cd.

Al nu precipită cu cupferonul, în timp ce Fe, Ti, Zr, Th precipită, astfel că acestea se pot separa de aluminiu.

XII.2. Separarea prin hidroliză

În partea generală s-a arătat influența pH-ului la precipitarea elementelor ca hidroxizi și posibilitatea de a le separa pe această cale (v. p. 84).

a. *Metoda cu acetat.* Metoda a fost descrisă în partea specială și permite separarea Ti^{4+}, Fe^{3+}, Al^{3+} și Cr^{3+} de Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} și Co^{2+}, elemente din aceeași grupă analitică. Prin această metodă, elementele trivalente se separă și de cele alcaline și alcalino-pămîntoase.

Separarea acetaților bazici începe aproximativ la pH = 1,7 și este practic terminată aproximativ la pH = 4,1 pentru Ti^{4+} și Fe^{3+}. Deci, aceste două elemente se pot separa cantitativ, foarte ușor, de elementele bivalente menționate, dacă se păstrează pH-ul soluției la aproximativ 4.

În prezență de Al^{3+} și Cr^{3+}, separarea nu este chiar așa de sigură, decît pentru elementele alcalino-pămîntoase, deoarece acetații bazici de Al^{3+} și Cr^{3+} precipită cu puțin înainte de pH = 6,5, cînd încep să precipite și Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}. Manganul bivalent se mai poate separa, prin metoda cu acetat, de Al^{3+} și Cr^{3+}, dacă pH-ul soluției se menține la aproximativ 6,5 și această separare se face mai ușor în prezența Fe^{3+} Al^{3+} și Cr^{3+}. De exemplu, se pune problema separării Fe de Mn. Fierul precipită și se separă ca acetat bazic (p. 342). În soluția filtrată se precipită manganul ca MnS după Roose (p. 348) sau se transformă și se cîntărește ca $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (v. p. 350).

b. *Separarea Fe, Al, Cr, Ti și U de Ca, Sr, Ba și Mg cu amoniac.* Într-un flacon conic se adaugă în soluția de analizat NH_4Cl și apoi amoniac care nu conține carbonat de amoniu; se astupă flaconul și se lasă să stea peste noapte. A doua zi se filtrează și se spală cu apă amoniacală. Cînd Mg se află în cantitate prea mare, totdeauna rămîne ceva din aceasta în precipitat. În acest caz, se face o reprecipitare, tot cu amoniac, după ce precipitatul obținut prima dată se dizolvă în HCl.

În loc de amoniac se poate întrebuința și sulfură de amoniu incoloră, proaspăt preparată cu amoniac care nu conține carbonat de amoniu.

Amoniacul fără $(NH_4)_2CO_3$ se poate obține în modul următor: într-un balon de 1 l se pun circa 500 ml de amoniac concentrat, la care se adaugă 10 g CaO proaspăt stins. Balonul se închide cu un refrigerent prevăzut cu un tub cu var sodat. Totul se lasă să stea o zi, agitîndu-se mereu. În alt balon se încălzește 300—400 ml apă distilată, lăsînd să treacă în același timp prin el un curent de aer, purificat de CO_2, printr-un vas cu KOH și printr-un tub cu var sodat. După fierbere, se lasă să se răcească tot în curent de aer fără CO_2. Se așază pe baia de apă balonul cu amoniac, prevăzut cu un refrigerent ascendent pus în legătură cu balonul cu apă fiartă. Prin încălzirea băii de apă amoniacul se degajă și se dizolvă în apa din al doilea balon, rezultînd astfel o soluție de amoniac fără carbonați.

c. *Metoda cu sulfură de amoniu*, proaspăt preparată. Cu această metodă se pot precipita ionii Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+} și Zn^{2+}, ca sulfuri, iar Al^{3+}, Cr^{3+}, sub formă de hidroxizi, pentru a-i separa de elementele alcalino-pămîntoase. Toți ionii se află într-o soluție care conține NH_4Cl cîte 5 g la 100 ml soluție (flaconul plin). Sulfura de amoniu se adaugă, picătură cu picătură, pînă ce nu se mai formează precipitat și soluția miroase ușor a H_2S. Flaconul conic în care s-a făcut precipitarea se umple cu apă fiartă, se astupă și se lasă în repaus 12—24 ore. După acest timp, fără a agita precipitatul, se decantează soluția clară de deasupra, printr-un filtru. Se adaugă în flacon o soluție care conține la 100 ml, 5 g CH_3COONH_4 sau NH_4SCN și 2 ml de $(NH_4)_2S$, se agită, se lasă să se depună precipitatul și apoi se filtrează, iar la urmă se spală cu o soluție care conține numai $(NH_4)_2S$.

Sulfura de amoniu nu trebuie să conțină nici sulfați și nici carbonați. De observat că oxidanții și chiar oxigenul din aer oxidează parțial sulfura de amoniu la sulfat. De aceea, sulfura de amoniu trebuie preparată puțin înainte de a fi folosită ca reactiv de precipitare; ea trebuie să aibă o concentrație de circa 4 m și să nu precipite prin adăugare de clorură de bariu.

Pentru precipitare cu sulfură de amoniu, soluția nu trebuie să conțină ioni fosforici.

Soluția filtrată și acidulată se fierbe pentru a elimina H_2S. Sulful care se poate separa sub formă coloidală se poate îndepărta prin calcinare, cînd se îndepărtează și marele exces de clorură de amoniu. Totuși, cu toate precauțiile luate, se observă uneori o coprecipitare a elementelor alcalino-pămîntoase, mai ales Ba^{2+}. Prin dizolvarea și reprecipitarea sulfurilor, rezultatele se pot îmbunătăți.

În mediu tamponat corespunzător, se pot separa între ele unele sulfuri din grupa sulfurii de amoniu, astfel :

În mediu tamponat la pH = 3,7, se poate precipita ZnS și separa de Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}. În tampon acetic, pH = 4,5...5,0 se pot precipita cantitativ ZnS, CoS și NiS, dar sînt antrenate și FeS, MnS.

În soluții la pH = 5,4, tamponate cu hexametilen-tetramină (urotropină), ZnS, FeS, CoS, NiS pot fi separate cantitativ de Mn^{2+}, Cr^{3+}.

Se cunoaște faptul că sulfurile de As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{4+}, Ge^{4+}, Mo^{6+}, W^{6+}, V^{5+} și Hg^{2+} se dizolvă în sulfură de amoniu sau sulfură alcalină, cu care dau sulfosăruri complexe solubile. Această proprietate este folosită pentru a separa sulfurile de Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} care sînt practic insolubile în sulfurile alcaline.

Soluțiile care conțin amestecuri din elementele menționate se neutralizează cu NaOH diluat și se adaugă o soluție de sulfură de sodiu în exces. Se lasă totul în repaus, în absența aerului. După un timp, se filtrează prin decantare sau sifonare și se spală sulfurile insolubile cu o soluție diluată de sulfură de sodiu.

Soluția filtrată se acidulează și se precipită sulfurile rămase în soluție sub formă de sulfosăruri (tiosăruri).

Această metodă este importantă mai ales cînd trebuie separate mici cantități de Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} de mari cantități de elemente care dau sulfuri solubile în sulfuri alcaline.

Cînd Ca, Sr, Ba și Mg se găsesc în cantitate mare, se procedează la o reprecipitare, după ce se ard sulfurile, iar oxizii rezultați se dizolvă în acizi.

XII.3. Separarea cu hidrogen sulfurat

Concentrația ionilor S^{2-} necesară pentru precipitarea sulfurilor depinde de pH-ul soluției, după cum s-a arătat în partea generală.

Prin stabilirea unei concentrații determinate de ioni de hidrogen se poate face separarea metalelor ale căror sulfuri se deosebesc destul de mult prin produsul lor de solubilitate. În special Hg și Cu se pot separa ușor de Zn, Fe, Mn. Valorile respective pentru produsul de solubilitate sînt : $S_{HgS} = 2 \cdot 10^{-53}$; $S_{CuS} = 3,2 \cdot 10^{-38}$; $S_{ZnS} = 7,9 \cdot 10^{-26}$; $S_{FeS} = 3,8 \cdot 10^{-20}$ și $S_{MnS} = 1,4 \cdot 10^{-15}$.

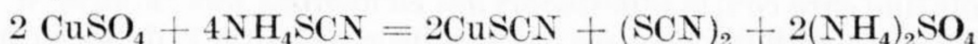
În afară de produsul de solubilitate, la precipitarea sulfurilor au influență și fenomenele însoțitoare : coprecipitările, suprasaturarea etc. De exemplu, Hg nu se separă cantitativ de Cd și Zn, deoarece sulfurile formează cristale mixte. ZnS precipită într-o soluție diluată de acid mineral numai în prezența unei alte sulfuri, de exemplu, CuS. Precipitarea va fi cu atît mai completă, cu cît sulfurile au stat un timp mai îndelungat împreună. La fel se întîmplă și cu Fe^{2+} în prezență de CuS. Separarea cuprului de zinc sau de Fe^{2+} se poate face, totuși, cînd soluția este suficient de acidă.

Pentru a separa Zn de Mn, Fe și Al, primul precipită ca ZnS la un pH = 2,5 menținut cu ajutorul soluției tampon $NaHSO_4/Na_2SO_4$. Dacă se adaugă puțină gelatină sau sare de Hg^{2+} cu care precipită împreună, rezultă un precipitat de ZnS care se poate filtra și spăla mult mai ușor.

Separarea As, Sb și Sn de sulfobaze (Hg, Pb, Cu, Cd și Bi) se face precipitînd toate elementele din soluții acide sub formă de sulfuri, cu ajutorul H_2S. Precipitatul de sulfuri se filtrează, se spală și se tratează cu o sulfură alcalină incoloră, de exemplu Na_2S. În acest caz As, Sb și Sn trec în soluție. În prezență de Hg, se întrebuințează sulfura de amoniu.

XII.4. Separarea prin schimbarea valenței unui component prin oxidare sau reducere

a) *Cuprul* se poate separa de aproape toate elementele, în afară de Ag, Hg, Pb, precipitîndu-l sub formă de CuSCN cu NH_4SCN din soluție slab acidă și în prezență de SO_2 (metoda Rivot modificată de I. Sarudi), conform reacției:



$$2\,CuSO_4 + 4NH_4SCN = 2CuSCN + (SCN)_2 + 2(NH_4)_2SO_4$$

La 100 ml soluție de sare cuprică, neutră sau slab acidă, se adaugă o soluție de H_2SO_3 5%, cîte 20 ml pentru 0,1 g Cu^{2+}. Se tratează apoi cu NH_4OH 2n pînă ce apare o tulbureală care se dizolvă cu cîteva picături de H_2SO_3. După aceasta se lasă să curgă dintr-o biuretă o soluție de NH_4SCN 0,1n cîte 20 ml pentru 0,1 g Cu^{2+} și se agită timp de 5 min. După 2—3 ore precipitatul obținut se filtrează printr-un creuzet filtrant, se spală de 3—4 ori cu apă rece și se usucă la 120°C sau se spală cu alcool și eter și se usucă în vid. Se cîntărește CuSCN, $f = 0,5226$ (1,71814).

Dacă precipitarea se face în soluție acidă (fără amoniac), precipitatul se lasă să stea peste noapte și se filtrează.

Precipitarea se poate face în prezență de Co, Ni, Mn, Zn, As și puțin Fe^{3+}. În prezență de Sn, Sb și Bi se adaugă 1—2 g acid tartric, pentru a împiedica precipitarea acestor elemente ca hidroxizi, atunci cînd se adaugă amoniac.

b) *Cromul* se poate *separa de fier* prin oxidarea lui la CrO_4^{2-} și îndepărtarea fierului ca $Fe(OH)_3$; în soluție se precipită $Cr(OH)_3$, după reducerea prealabilă a CrO_4^{2-} cu alcool și HCl. CrO_4^{2-} se poate doza și pe cale volumetrică, de exemplu prin titrare iodometrică (v. p. 219 u).

Oxidarea Cr^{3+} la CrO_4^{2-} se poate face prin topirea sării solubile cu $Na_2CO_3 + Na_2O_2$, prin tratare cu brom în soluție alcalină sau cu $(NH_4)_2S_2O_8$ în prezență de ioni Ag^+, în soluție acidă.

XII.5. Determinarea componenților prin diferență

Se poate face determinarea a doi ioni, dozînd într-o probă un singur ion, iar în altă probă, suma celor doi ioni. Prin diferența dintre sumă și primul component se deduce cantitatea celui de-al doilea component. Acest principiu se aplică atunci cînd avem elemente care se separă greu unele de altele.

a. *Separarea fierului de aluminiu.* Soluția clorhidrică care conține Fe și Al se aduce într-un balon cotat de 250 ml și se completează cu apă pînă la semn. Într-o porțiune de 100 ml din această soluție se determină Fe și Al împreună prin precipitarea lor cu amoniac (v. p. 339) și cîntărindu-se suma oxizilor : $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. În altă porțiune de 100 ml se determină volumetric fierul prin titrare cu permanganat, după reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} cu Zn metalic. Al se deduce prin diferență. Rezultatele sînt calculate în miligrame și apoi se raportează cantitatea de amestec luată în lucru.

După ce s-a obținut suma oxizilor, în a doua probă, fierul se mai poate separa sub formă de FeS cu H_2S din soluție slab amoniacală, care conține acid tartric. Acesta menține aluminiul în soluție sub formă de complex. FeS se dizolvă în HCl, se oxidează cu $KClO_3$ și HNO_3 și se precipită $Fe(OH)_3$ cu amoniac.

Se mai poate proceda și astfel : în a doua probă se precipită Fe cu NaOH ca $Fe(OH)_3$, în timp ce aluminiul trece în soluție ca aluminat. $Fe(OH)_3$ astfel rezultat se dizolvă în HCl și se reprecipită cu amoniac. Reprecipitarea cu amoniac se repetă pentru a îndepărta complet hidroxidul alcalin adsorbit puternic de hidroxidul de fier.

b. *Separarea amestecului de Fe, Al, Ti și P_2O_5.* Aceste elemente se găsesc adeseori în silicați și în pămîntul arabil. Cînd se efectuează precipitarea cu amoniac, ele precipită toate împreună. Atunci, într-o probă din soluția introdusă în balonul cotat se determină suma oxizilor : $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$. Într-o altă probă se reduce Fe^{3+} la Fe^{2+} cu H_2S precipitîndu-se FeS în prezență de acid tartric. FeS se dizolvă în acid sulfuric și se titrează cu permanganat. În *soluția filtrată* de la FeS, se elimină H_2S și se determină Ti colorimetric. P_2O_5 se determină luînd o probă separată și Al se deduce prin diferență.

c. Din unele aliaje curate, cum ar fi *alama* (Cu și Zn) se determină de exemplu Cu pe cale iodometrică (v. p. 221), iar Zn se calculează prin diferență.

d. Dintr-o soluție care conține Na și K, într-o probă se determină suma sulfaților prin evaporare cu acid sulfuric, iar în alta se dozează potasiul, de exemplu sub formă de $KClO_4$; sodiul se calculează prin diferență. Se poate doza sodiul ca acetat de uranil, de zinc și de sodiu ; atunci potasiul se deduce prin diferență.

e. Un amestec de Co și Ni se poate doza simultan prin precipitare sub formă de tiocianammine complexe cu piridină (v. p. 355) obținînd suma $[CoPy_4](SCN)_2 + [NiPy_4](SCN)_2$ după cum au arătat Gh. Spacu și C. Gh. Macarovici. Se dozează apoi Ni^{2+} ca nichel-dimetil-glioximă și din cantitatea astfel obținută, multiplicată cu factorul 1,700 (1 g = 0,23045), rezultă cantitatea de $[NiPy_4](SCN)_2$ corespunzătoare, care se scade din suma de mai sus, iar din rest se deduce % Co.

XII.6. Separarea prin distilare

Unele substanțe volatile se pot separa prin distilare, într-o aparatură specială. Operația aceasta este adesea de lungă durată și trebuie condusă cu multă atenție. De exemplu, $AsCl_3$ din soluție puternic clorhidrată este antrenată la distilare de un curent de HCl gazos, putîndu-se separa astfel As de Sb și Sn (v. p. 410, amănunte la analiza minereurilor care conțin aceste elemente).

Din sărurile de amoniu se distilă amoniacul prin tratarea soluțiilor cu hidroxid sau cu carbonat alcalin. Azotații pot fi reduși la NH_3 în soluție puternic alcalină, cu pulbere de zinc sau de aluminiu și se distilă. Se distilă iodul, după oxidarea iodurilor, fluorul ca SiF_4, borul ca eter trimetilic al acidului boric etc. În cartea lui A. M. Dîmov „Analiza tehnică a minereurilor și a metalelor" sînt descrise și alte metode. De exemplu, determinarea sulfului prin distilare sub formă de H_2S sau SO_2, din oțeluri, fonte și feroaliaje ; sau determinarea azotului (legat) prin distilare sub formă de amoniac din feroaliaje speciale, oțeluri etc. [1]

Trebuie să se țină seama că, la dizolvarea în acizi sau la evaporarea soluțiilor acide, unii componenți ai substanțelor de analizat se pot pierde, parțial sau total, prin volatilizare. Astfel, în diferiți acizi sau amestecuri de acizi ($HCl + HClO_4$, $HBr + HClO_4$, $HCl + H_2SO_4$ etc.), As, Sb, Sn, Hg, Ge, Cr, Re, Ru, Os, uneori chiar fierul, dau compuși volatili, care cauzează pierderi. Tot așa, cu orice acid, carbonații se descompun cu degajare de CO_2.

De asemenea în cazul dezagregării pe cale uscată, la topire cu diferiți fondanți, pot avea loc pierderi prin volatilizare. De exemplu, cînd combinațiile de Hg sînt topite cu fondanți alcalini, Hg rezultat prin reducere se volatilizează. La topirea acidă cu bisulfat de potasiu se poate pierde fluorul care antrenează, în parte, siliciul și borul.

Pierderi pot avea loc și la calcinarea unor precipitate, de exemplu : la calcinarea clorurilor alcaline, la calcinarea MoO_3 peste 450°C etc.

XII.7. Separarea prin extracție cu un solvent

În unele cazuri, dintr-un amestec de substanțe solide se poate îndepărta cantitativ un component prin extracție cu un solvent specific, volatil (eter + HCl, CCl_4, cloroform, tributil-fosfat etc.). Această metodă se

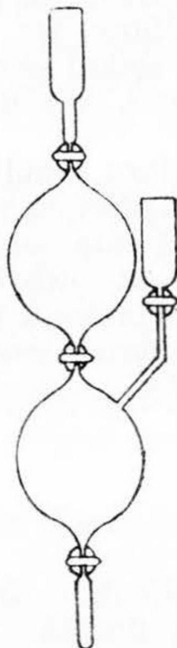


Fig.99. — Aparat de extracție model J.W.Rothe.

[1] Pentru amănunte v. : A.M. Dîmov, „Analiza tehnică a minereurilor și a metalelor", traducere din limba rusă, Edit. tehnică, 1952 ; V.S. Sirokomski, „Metode de analiză a minereurilor de fier și mangan", traducere din limba rusă, Edit. tehnică, 1951.

aplică mai ales în sinteze organice. Cel mai obișnuit aparat este aparatul de extracție Soxhlet, utlizat și în chimia analitică, de exemplu pentru dozarea grăsimilor dintr-un material brut, prin extracție cu eter etc.

Extracția unui component se poate face și dintr-un amestec lichid cu un solvent care este foarte puțin solubil în amestec.

De exemplu, dintr-o soluție apoasă care conține clorurile de cupru, mangan, nichel, cobalt, zinc, aluminiu, crom, titan, vanadiu și puțin fier, se poate extrage $FeCl_3$ cu eter, utilizînd aparatul de extracție al lui J. W. Rothe (fig. 99). Cu același aparat și utilizînd cloroformul ca solvent, se pot extrage mici cantități de $[CuPy_2](SCN)_2$ din soluții apoase, pentru microdeterminarea cuprului și a zincului după Gh. Spacu.

La baza acestui mod de extracție stă legea repartiției și anume : Dacă într-un sistem format din doi componenți, de exemplu două straturi în echilibru de lichide nemiscibile, se introduce o cantitate mică dintr-un al treilea component (de exemplu o substanță solidă cu coeficienți de dizolvare diferiți în cele două lichide), după stabilirea echilibrului, acesta va fi repartizat între cele două lichide în proporții diferite. Dacă mărimea moleculelor sale este aceeași în ambele faze ale sistemului, atunci pentru o temperatură dată, *raportul dintre concentrațiile celui de-al treilea component în cele două fcze lichide în echilibru este o mărime constantă pentru diferite concentrații*. Aceasta este *legea repartiției*.

De exemplu, sistemul format din apă și benzen, lichide practic nemiscibile, se separă în două straturi distincte. Introducînd în acest sistem mici cantități de iod, aceasta se va solvi în cele două lichide repartizîndu-se 430 părți în benzen și o parte în apă, potrivit coeficienților respectivi de solubilitate. Dacă se introduc diferite cantități de iod, raportul dintre concentrațiile lui în stratul superior de benzen și concentrațiile lui în stratul inferior, rămîne constant, la temperatură constantă și pentru cantități mici de iod adăugat. Dacă se notează cu C_{a1}, C_{a2}, C_{a3},... concentrațiile consecutive ale iodului în benzen și C_{b1}, C_{b2}, C_{b3}... concentrațiile corespunzătoare în apă, raportul concentrațiilor respective va fi o mărime constantă și anume :

$$\frac{C_{a1}}{C_{b1}} = \frac{C_{a2}}{C_{b2}} = \frac{C_{a3}}{C_{b3}} = \ldots = K.$$

Aceasta este expresia matematică a legii repartiției în care constanta K se numește *coeficient de repartiție*.

Expresia mai simplă și generală

$$\frac{C_1}{C_2} = K \tag{1a}$$

se aplică atunci cînd dimensiunile moleculelor componentului solvit în cele două lichide sînt egale. După A. A. Jacovkin, dacă substanța a treia este puțin solubilă în fiecare dintre cei doi solvenți practic nemiscibili, atunci coefcientul de repartiție este aproximativ egal cu raportul dintre solubilitățile substanței repartizate în fiecare dintre componenții lichizi ai sistemului. Din cauza disocierii sau a asocierii moleculelor, substanța repartizată poate avea mărimi medii diferite ale particulelor în diferiți solvenți. Dacă, de exemplu, mărimea particulelor substanței solvite este

de două ori mai mică în unul dintre solvenți (1), decît în celălalt (2), atunci, după W. H. *Nernst*, se aplică relația :

$$\frac{C_1^2}{C_2} = K. \tag{1b}$$

După N.A. Silov și L.H. Lepin, relațiile (1a) și (1b) se aplică numai în cazuri particulare, de exemplu (1b) pentru substanțele ce se disociază în ioni. Pentru cazul general, se aplică mai bine relația :

$$\frac{C_1^m}{C_2} = K, \tag{1c}$$

în care m este o mărime constantă pentru sistemul dat, la o temperatură constantă.

Extracția din soluții, adică scoaterea dintr-o soluție, a unei substanțe solvite, cu ajutorul altui solvent, se întrebuințează pentru îndepărtarea unui component nevolatil sau pentru separarea în concentrație mai mare a unui component din soluție.

Cu ajutorul legii repartiției s-a putut calcula care dintre procedeele de extracție este mai eficace și s-a putut determina numărul de extracții necesar pentru realizarea gradului de extracție dorit. Astfel, prin calcul și experimental s-a ajuns la următoarea concluzie :

Cu o cantitate dată de solvent se poate extrage mult mai complet o substanță solvită, dacă extracția nu se face deodată cu întreaga cantitate de solvent, ci cu un număr cît mai mare de cantități mici din acesta, deci mai multe extracții cu cantități mici de solvent. Această metodă de separare prin extracție cu solvenți aduce avantaje mari, de exemplu în cursul analizei oțelurilor, pentru dozarea metalelor aflate în cantități mici, prin îndepărtarea aproape totală a fierului care este elementul de bază al oțelurilor. Extracția fierului se bazează pe faptul că $FeCl_3$ este solubilă în HCl saturat cu eter, în timp ce clorurile celorlalte metale nu se solvă în HCl saturat cu eter, rămînînd solubile în soluția apoasă cu care eterul nu se amestecă. O condiție este ca în soluție să nu existe substanțe solide în suspensie, ca : silice, hîrtie etc.

Reactivii necesari sînt : a) HCl (d = 1,10) ; b) HCl (d = 1,19) la care se adaugă eter în cantități mici, se agită și se răcește, pînă ce o cantitate mică de eter se separă la suprafață ; se absorb astfel 1,5 volume eter față de volumul HCl (d = 1,19) ; c) HCl d = 1,10) saturat cu eter ca la punctul b) la care se absoarbe 1/3 volum de eter.

Practic se procedează astfel : Într-un pahar mare se tratează 5 g oțel, cu 75 ml HNO_3 (d = 1,2). Cînd a încetat efervescența, se încălzește ușor pînă ce se dizolvă tot metalul. Se transvazează într-o capsulă de porțelan, și conținutul se evaporă la uscare, procedîndu-se la insolubilizarea silicei, ca la silicați. După insolubilizarea silicei, se redizolvă oxizii în HCl și se filtrează.

Soluția se evaporă pînă devine siropoasă și în acest moment se introduce în bula superioară a aparatului de extracție arătat în fig. 99. Capsula se spală cu grijă, în porțiuni mici, cu 15 ml HCl (d = 1,10) fără eter și totul se introduce în bula superioară a aparatului.

Se agită, se răcește și se introduc 30 ml HCl (d = 1,19) saturat cu eter. Se agită pentru omogenizare și se umple bula superioară aproape complet cu eter (bulele aparatului de extracție din fig. 99, au o capacitate de 100—125 ml).

După ce se adaugă eterul, se închide și robinetul superior al bulei, se agită și se răcește cu apa de la robinet, după care se lasă în repaus, ca să se separe cele două straturi de soluții. Stratul superior, eteric, este de culoare verde-măslinie și conține aproape tot fierul din oțel și urme din celelalte metale. Stratul inferior, apos, care conține foarte puțin fier și toate celelalte metale, se scurge în bula inferioară a aparatului, după ce s-a deschis robinetul superior al bulei de sus și robinetul pîlniei laterale.

Se oprește scurgerea cînd stratul eteric a atins robinetul inferior al bulei de sus, fără să fi pătruns în canalul robinetului. Se lasă în repaus încă puțin timp, pînă ce se separă în bula de sus alți cîțiva mililitri de soluție apoasă care se scurge în bula de jos în același fel. Acum se introduc fără agitare 3—4 ml HCl (d = 1,10) saturat cu eter și se lasă în repaus. După puțin timp se scurge în bula de jos acest nou strat apos, spălînd astfel și ceea ce a rămas în canalul robinetului.

Pentru a separa din soluția eterică micile cantități din celelalte elemente, afară de Fe, se adaugă în bula de sus 10 ml HCl (d = 1,10) saturat cu eter, apoi eter pur, pînă se umple aproape toată bula de sus. Se închide robinetul superior, se agită puternic și se răcește în același timp, apoi se lasă în repaus. Se golește întîi bula de jos într-o capsulă de porțelan și se spală — prin pîlnia laterală — cu puțin HCl (d = 1,10), saturat cu eter.

Tabela 34

Cîteva exemple de extragere a unor ioni

Ionul	Mediu apos	Solventul organic
As^{3+}	11 m HCl	benzen
Au^{3+}	3 m HBr	eter etilic
Cd^{2+}	1,5 n H_2SO_4 + 1,5 n HI	—,,—
Fe^{3+}	6 m HCl	—,,—
Ga^{3+}	7 m NH_4CNS+0,5 m HCl	—,,—
In^{3+}	1,5H_2SO_4 + 1,5 m KCl	—,,—
Mo^{5+}	1 m NH_4CNS+0,5 m HCl	—,,—
Mo^{6+}	5 m HCl	acetat de etil
Nb^{5+}	9 m HF + 6 m H_2SO_4	diizopropilcetonă
Pb^{2+}	KI exces în 5% HCl	metilizobutilcetonă
Sb^{5+}	7,5 m HCl	eter izopropilic
Sb^{3+}	7 m HI	eter etilic
Sn^{4+}	3 m NH_4CNS +0, 5mHCl	—,,—
Sn^{2+}	4,6 m HF	—,,—
Ta^{5+}	10 m HF + 6 m H_2SO_4	metilizobutilcetonă
$T^{+(3+)}$	0,5 mHI	eter etilic
Zn^{2+}	1 m NH_4CNS+0,5 m HCl	—,,—
Zr^{4+}	0,06m acid di-n-butilfosforic	

După aceasta se scurge stratul apos din bula de sus, separîndu-l de stratul eteric și se repetă de 3—4 ori aceeași operație. Stratul apos clorhidric, adunat de la toate operațiile succesive, conține toate metalele : Al, Cr, Ti, Ni, Co, Mn, Cu, V și SO_4^{2-}, PO_4^{3-} și foarte puțin fier. În absența fierului, analiza celorlalți componenți se poate efectua mult mai ușor. În tabela 34

sînt indicate cîteva date privind extragerea unor ioni dintr-un mediu acid apos cu un solvent organic corespunzător.

XII.8. Separarea prin cromatografie

Separarea prin cromatografie se bazează pe fenomenul de adsorbţie pe un solid insolubil şi adsorbant, introdus sub formă de pulbere într-un tub de sticlă, care are spre partea inferioară un dop de vată de sticlă sau o placă poroasă de sticlă (frită) (fig. 100 a).

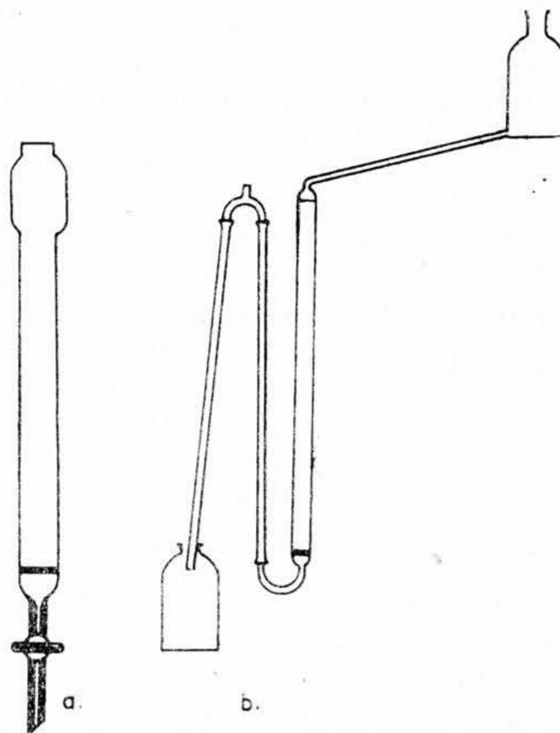


Fig. 100. — Coloane pentru cromatografie.

Ca substanţe adsorbante se întrebuinţează: cărbunele, $CaCO_3$, MgO, Al_2O_3, gel de silice, celuloză şi altele.

Pe la partea superioară a coloanei de adsorbant, se introduce soluţia care conţine substanţele ce urmează să fie separate şi care se scurge progresiv de-a lungul coloanei. Cu cît o substanţă este mai puternic adsorbită, ea se va găsi într-o zonă mai aproape de partea de sus a coloanei, celelalte urmînd succesiv spre partea inferioară a coloanei. Dacă substanţele sînt colorate diferit, straturile se pot distinge direct.

După ce toţi sau numai unii dintre componenţii amestecului s-au repartizat pe lungimea coloanei, se lasă să curgă prin coloana adsorbantă un dizolvant sau o soluţie convenabil aleasă, numită *eluant*. Substanţele adsorbite migrează de-a lungul coloanei şi pătrund succesiv în lichidul care se scurge pe la partea inferioară. Desorbţia se va produce mai întîi pentru substanţa cel mai slab adsorbită. Fracţionînd convenabil lichidul eluat, se poate realiza separarea componenţilor din amestecul iniţial. În aceste fracţiuni urmează să se facă dozarea componenţilor în mod separat, prin metode corespunzătoare.

Pentru cantități mici de substanțe diferite, se poate face separarea lor prin metoda *cromatografiei pe hîrtie*. Substanța adsorbantă este, în acest caz, însăși celuloza hîrtiei. Există diferite variante practice asupra cărora nu vom stărui (vezi cartea lui Tiberiu Nășcuțiu : ,,Cromatografia pe hîrtre a substanțelor anorganice").

Eficacitatea separării prin cromatografie depinde de natura substanței adsorbante, de natura solventului soluției, de lichidul întrebuințat pentru eluare, de concentrația și viteza de scurgere a eluentului, de temperatură, presiune, durata analizei.

Astăzi se întrebuințează foarte mult și *cromatografia în strat subțire*. Suportul se aplică pe plăci de sticlă sau material plastic etc. Stratul subțire (suportul) este format din silicagel, alumină, celuloză modificată, rășini macromoleculare etc., la care se adaugă un liant. Pasta formată se întinde pe plăci, cu un dispozitiv special, în grosime uniformă de 0,2—1 mm. Pe strat subțire se pot utiliza reactivi corosivi, se poate lucra la temperaturi înalte și se pot opera oxidări și reduceri direct pe suport. Prin acest procedeu se pot separa cantități foarte mici, de ordinul nanogramelor, dar și de ordinul miligramelor.

Analiza cromatografică are o aplicare largă privind chimia analitică, chimia preparativă și controlul proceselor tehnologice. Pentru aspectele teoretice și practice vezi cartea ,,Cromatografia de lichide" de Candin Liteanu și Simion Gocan (1974).

În afară de procedeele cromatografice menționate, pentru substanțe cu sarcină electrică care pot să migreze sub influența unui cîmp electric și a unui solvent se aplică *metoda electroforezei* (ionoforeză, radioelectroforeză etc.).

XII.9. Separarea cu schimbători de ioni

Schimbătorii de ioni sînt substanțe solide insolubile, naturale sau sintetice : substanțe anorganice naturale (alumosilicați zeoliți—ca glauconitul, montmorilonitul, caolinitul) ; substanțe organice naturale (cărbuni, amidon, celuloză, caseină, humus) ; substanțe organice prelucrate (cărbuni activați sau sulfonați, apoi lignină, cauciuc, plută, tanin, pulbere de piele cromată etc.) ; rășini sintetice cu grupe funcționale libere ($-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$; $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$, $\equiv N^+$) care se găsesc în comerț sub diferite denumiri (Amberlite, Wofatite, Lewatite, Dowex, Duolite etc.). În țara noastră se fabrică, la Combinatul chimic Victoria, rășini schimbătoare de ioni de tip *Vionit*, cu structură de gel sau macroporoasă, care acoperă toate tipurile de rășini sintetice străine. Astfel : cationiți puternic acizi — Vionit CS ; cationiți slab acizi — Vionit CC ; anioniți puternic bazici — Vionit AT ; cationiți slab bazici — Vionit AS etc. Schimbătorii de ioni au aplicații variate (epurarea apelor, separări în chimia preparativă și în chimia analitică etc.), v. tabela 35.

În ultimii 35—40 de ani, rășinile sintetice sînt cele mai întrebuințate. Rășinile sintetice cu grupe funcționale acide sînt întrebuințate ca schimbători de ioni pentru cationi și poartă numele de *cationiți*, iar rășinile sintetice cu grupe funcționale aminice sînt utilizate ca schimbători de anioni, de unde și numele de *anioniți*.

În aceste procedee de separare, se lasă să curgă soluţia — ca şi în metoda cromatografică — printr-o coloană relativ scurtă umplută cu schimbători de ioni. În general, se lucrează cu soluţii apoase, dar se pot întrebuinţa şi soluţii alcoolice sau soluţii cu alţi solvenţi, suficient de polari.

Procesul care are loc se poate explica astfel:

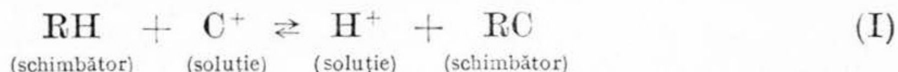
Tabela 35

Schimbătorii de ioni străini cel mai des folosiţi şi produsul echivalent românesc

Schimbătorul de ioni	Produsul echivalent românesc	Caracterul acid sau bazic	Capacitatea utilă de schimb
Amberlit IR—120 (S.U.A.)	Vionit CS—3	puternic acid	1,25—1,45 mval/ml
Dowex—50 Wx8 (S.U.A.)	—,,—	—,,—	1,1—1,45 mval/ml
KU—2 (U.S.S.S.)	—,,—	—,,—	1,4—1,6 mval/ml
Wofatit-KPS (R.D.G.)	—,,—	—,,—	1,25—1,45 mval/ml
Amberlit IRC	Vionit CC—1	slab acid	1,4—1,8 mval/ml
KB—4	—,,—	—,,—	1,2—1,7 mval/ml
Wofatit CA20	—,,—	—,,—	0,8—2,2 mval/ml
Amberlit IRA—400	Vionit AT—1	puternic bazic	0,4—0,7 mval/ml
Dowex—1x1	—,,—	—,,—	0,4 mval/ml
Amberlit IR—45	Vionit AS—1	slab-acid	0,5—0,9 mval/ml
Dowex 44	—,,—	—,,—	0,5—0,9 mval/ml
AN—18	—,,—	—,,—	0,5—0,8 mval/ml

Răşinile cationiţi puternic acizi conţin grupări sulfonice ($-SO_3H$); răşinile anioniţi puternic bazice conţin grupări aminice ($-NH_2$).

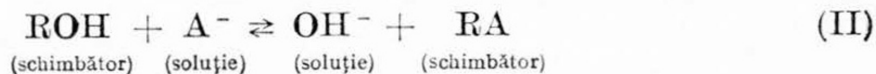
Cationitul se formulează schematic prin RH, în care R^- reprezintă reţeaua moleculară a răşinii pe care sînt fixaţi, în anumite poziţii, cationii H^+. Dacă se trece peste schimbător o soluţie care conţine un cation C^+, se va produce echilibrul:



$$\underset{\text{(schimbător)}}{RH} + \underset{\text{(soluţie)}}{C^+} \rightleftarrows \underset{\text{(soluţie)}}{H^+} + \underset{\text{(schimbător)}}{RC} \qquad (I)$$

Se pot stabili asemenea condiţii, încît echilibrul să fie deplasat spre dreapta şi atunci cationul C^+ se va fixa cantitativ pe răşina schimbătoare de ioni. Dacă soluţia ce traversează coloana conţine mai mulţi cationi diferiţi, ei nu se vor fixa la fel de puternic pe schimbător şi de aici rezultă posibilitatea separării lor.

La fel se poate spune şi despre un anionit, reprezentat prin formula schematică R.OH, în care R^+ este reţeaua macromoleculară a răşinii pe care sînt fixaţi anionii OH^-, sau oricare alţi anioni. Dacă răşina schimbătoare vine în contact cu o soluţie, ce conţine anioni A^-, va avea loc echilibrul:



$$\underset{\text{(schimbător)}}{ROH} + \underset{\text{(soluţie)}}{A^-} \rightleftarrows \underset{\text{(soluţie)}}{OH^-} + \underset{\text{(schimbător)}}{RA} \qquad (II)$$

Și în acest caz este posibilă separarea a doi sau mai mulți anioni diferiți, care s-ar găsi concomitent în aceeași soluție.

Ca și în cazul cromatografiei, se poate face eluarea unui cation (anion) fixat într-o zonă spre partea superioară a coloanei, prin spălare cu o soluție a unui alt cation (anion). Cel mai frecvent, ca eluant se întrebuințează soluția unui acid, respectiv a unei baze. Atunci reacțiile pe coloană se petrec de la dreapta spre stînga, conform schemelor (I) și (II) de mai sus.

Antrenați de lichidul spălător, ionii C^+ sau A^- vin în contact cu noi porțiuni de rășină, care îi fixează la rîndul lor. Astfel, fiecare ion va suferi o serie de adsorbții și desorbții succesive, pînă ce va străbate toată coloana și la urmă va trece în lichidul eluant.

Dacă lichidul eluant se adună în porțiuni egale, succesive și în fiecare porțiune de lichid se determină concentrația ionului C^+ (A^-), se poate trasa o curbă de eluare de forma arătată în fig. 101.

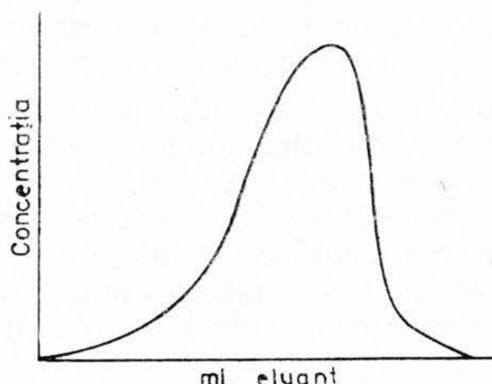


Fig. 101. — Curba de eluare cromatografică.

Din înfățișarea curbei se poate deduce că, practic, totalitatea ionilor C^+ (A^-) este conținută într-un anumit volum de lichid, iar pe de altă parte, se vede că, în lichidul eluant, concentrația lui $C^+(A^-)$ trece printr-un maxim. Aceasta permite separarea diferiților ioni fixați pe schimbător, atunci cînd curbele lor de eluare sînt distanțate, fără să se suprapună sau să se întretaie.

La aplicarea metodelor de separare prin schimbători de ioni, se disting patru operații : pregătirea preliminară a rășinii ; adsorbția ionilor respectivi ; eluarea ionilor adsorbiți și regenerarea schimbătorului.

a. *Pregătirea preliminară a rășinii.* Rășina schimbătoare de ioni — așa cum se găsește în comerț — trebuie cernută pentru a se obține granule cît mai omogene, de mărime convenabilă. Pentru scopuri analitice, în general se folosesc granule de mărimea 0,2 la 0,4 mm. Rășina trebuie să prezinte o suprafață de contact suficient de mare, dar în același timp să permită scurgerea ușoară a lichidului.

Rășina sortată astfel se spală cu apă prin decantare, pentru a elimina pulberile fine. După aceasta, se tratează cu soluție de HCl 5n pentru a dizolva impuritățile și la urmă se spală cu apă distilată. Rășina umedă se introduce în coloană cu ajutorul apei, observînd ca printre granule să nu rămînă bule de aer. Pentru a îndepărta bulele de aer se poate aplica un vid slab sau o ușoară scuturare prin loviri încete, succesive. Pentru „condiționarea” rășinii se efectuează mai multe cicluri de schimb, alternînd soluțiile diluate de HCl și NaOH.

Stratul de rășină se sprijină la partea inferioară a colanei pe un dop de vară de sticlă sau pe o placă de sticlă (frită) cu porozitate mare (fig. 100a).

Înălțimea stratului de rășină nu trebuie să depășească 25 cm. Există diferite tipuri de coloane de sticlă; cele mai obișnuite sînt construite așa cum se vede în figura 100 b sau sînt simple biurete. Rășina trebuie menținută totdeauna acoperită cu lichid (apă); o coloană terminată printr-un sifon (fig. 100 b) ușurează realizarea acestei condiții.

b. *Adsorbția ionilor ce trebuie separați.* Pentru lucru, rășina trebuie să se găsească într-o formă determinată, de exemplu sub forma RH (forma H); pentru aceasta se trece în prealabil prin coloană un acid și apoi se spală cu apă, pînă dispar anionii acidului. În unele cazuri este util ca rășina să conțină în prealabil ionii Na^+ sau NH_4^+; în acest scop se tratează în mod corespunzător cu NaCl sau NH_4Cl.

Pe coloana astfel pregătită se trece soluția cu ionul sau ionii ce trebuie fixați. Viteza de curgere nu trebuie să fie prea mare. Ee depinde de mărimea granulelor rășinii și de natura ionilor ce trebuie separați. Viteza de curgere a soluției variază între 1 ml pînă la mai mulți mililitri pe minut, în funcție de scopul urmărit, conform cu indicațiile fiecărei metode prescrise.

Adsorbția ionilor este influențată și de alți factori, cum ar fi: natura rășinii, natura solventului, lungimea coloanei, pH-ul soluției, temperatura etc. Prezența în soluție a substanțelor care pot forma combinații complexe cu ionul de separat poate favoriza sau poate împiedica fixarea pe rășină. Uneori, formarea complecșilor micșorează concentrația ionilor liberi, favorizînd separarea. Alteori, diferiții ioni dau complecși de stabilități inegale, ceea ce duce la accentuarea diferențierii de comportare, față de rășina schimbătoare.

În soluția ce se trece prin schimbător, nu trebuie să fie prezente substanțe oxidante ($KMnO_4$ etc.), deoarece acestea atacă rășina.

Înainte de a se scurge întreaga cantitate de soluție prin coloană, se adaugă apa pentru spălare, astfel că rășina să nu rămînă neacoperită cu lichid. Cantitatea de apă de spălare depinde de natura anionilor prezenți în soluția inițială. Cationiții adsorb parțial unii acizi slabi (acid fosforic, acid acetic etc.). Pentru a-i elimina din coloană este necesară o cantitate de apă de spălare aproximativ de două ori mai mare decît, de exemplu, pentru HCl.

c. *Eluarea ionilor adsorbiți.* După trecerea soluției prin coloana cu schimbător, pentru recuperarea ionilor fixați pe rășină se efectuează fie o *eluare globală*, fie o *eluare selectivă.* În acest din urmă caz, primul eluant întrebuințat nu deplasează decît unii din ionii fixați pe rășină. Ceilalți ioni rămași pe coloană sînt apoi eliminați cu un alt eluant potrivit.

De obicei, pentru cationiți se folosește ca eluant, acid clorhidric de diferite concentrații (0,1n — 0,5 n, uneori și mai concentrat); apoi soluții diluate de acid citric, acid tartric, acid oxalic, acid fluorhidric. Pentru anioniți, se întrebuințează ca eluant soluții diluate de NaOH, amoniac, soluții de săruri (NaCl, NH_4Cl), sau soluții de complexon II și III (acidul etilendiamin-tetraacetic și sarea sa de sodiu).

La sfîrșit, coloana cu schimbător se spală cu apă pînă dispar ionii din soluția eluantă.

d. *Regenerarea schimbătorului.* După spălarea eluantului, coloana de rășină se aduce la forma inițială RH sau ROH etc., așa cum s-a arătat la punctul a), pregătirea preliminară a rășinii.

Dacă prin eluare se aduce rășina chiar la forma ei inițială, atunci această ultimă operație de regenerare nu mai este necesară. Acesta este cazul cel mai frecvent.

O aceeași cantitate de rășină poate servi pentru un foarte mare număr de separări.

Posibilități de aplicare a metodelor cu schimbători de ioni. Dintre acestea vom cita următoarele:

1) O problemă foarte ușor de rezolvat cu ajutorul schimbătorilor de ioni este separarea cationilor de anioni. De exemplu, pe un cationit în forma H se trece o soluție de $AlCl_3$. În aceste condiții, ionul Al^{3+} este fixat pe schimbător și în soluție rămîne HCl, deci ionii de Cl^- au fost separați. Tot așa, în prezență de SCN^- sau I^-, ionul Bi^{3+} este fixat pe un anionit sub formă de complex anionic, putîndu-se separa astfel de ionul Cu^{2+}, care rămîne în soluție sub formă de complex cationic aminat.

2) Într-o soluție suficient de concentrată în acizi tari, acizii slabi rămîn sub formă moleculară (HBO_2, H_3PO_4, H_3AsO_4, CH_3COOH și alții) și pot fi separați ușor de cationi. De exemplu, separarea H_3PO_4 de Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+} etc. Indicăm în cele ce urmează separarea H_3PO_4 de Fe^{3+} sau Al^{3+}:

O cantitate de 20 g cationit se ține sub apă timp de două ore, apoi se transvazează într-o biuretă de 50 ml. Se spală cu 350 ml acid clorhidric 2n și la urmă cu 200 ml apă. Viteza de curgere, 3—5 ml/min. Coloana se păstrează plină cu apă.

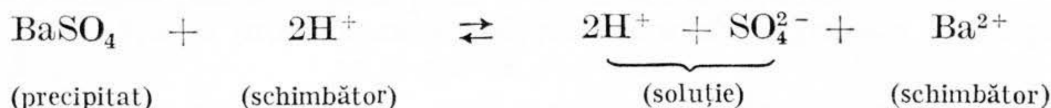
Pe coloana astfel pregătită se trece 50 ml soluție care conține H_3PO_4 și Fe^{3+} sau Al^{3+} și HCl pînă la concentrația de 0,1n. După aceasta se spală de patru ori cu cîte 50 ml HCl 0,1 n și o dată cu 50 ml apă.

Se poate separa astfel pînă la 0,1 g Fe^{3+} sau 0,1 g Al^{3+}. În soluția adunată se dozează H_3PO_4 printr-o metodă oarecare.

Rășina se regenerează trecînd prin coloană 500 ml acid clorhidric normal, apoi 300 ml apă în timp de aproximativ 20 min; astfel ea este gata pentru o nouă separare.

3) Folosind schimbători de ioni, se poate înlocui cantitativ un ion prin altul, care poate fi mai ușor dozat. Astfel, pe o coloană cu schimbători în formă H, se trece o soluție de NaF. Ionul Na^+ este înlocuit cu H^+ și, prin titrare acidimetrică, se dozează în mod indirect Na^+.

4) Cu ajutorul schimbătorilor de ioni se pot aduce în soluție sărurile greu solubile, separîndu-se anionii de cationi, aceștia din urmă dozîndu-se apoi separat. Astfel se pot doza $BaSO_4$, CaF_2, $CaCO_3$. Pentru aceasta, o suspensie apoasă din aceste substanțe, practic insolubile, se pune în contact cu o cantitate de schimbători de ioni în formă H. Se agită mai mult timp, apoi se filtrează și se spală cu apă. Echilibrul se deplasează spre dreapta conform schemei:



$$\underset{\text{(precipitat)}}{BaSO_4} + \underset{\text{(schimbător)}}{2H^+} \rightleftarrows \underbrace{2H^+ + SO_4^{2-}}_{\text{(soluție)}} + \underset{\text{(schimbător)}}{Ba^{2+}}$$

În soluție se titrează H_2SO_4, iar ionii Ba^{2+} se eluează cu HCl și se dozează separat sau se calculează din cantitatea de H_2SO_4.

5) Schimbătorii de ioni pot fi folosiți uneori și pentru concentrarea ionilor existenți în soluții foarte diluate. Se trece soluția pe o coloană de schimbători, cu viteză mică de curgere, iar ionii fixați se recuperează apoi cu un volum redus de eluant potrivit; din soluția obținută se poate apoi efectua dozarea.

6) O problemă mai importantă, dar mai dificilă, este separarea ionilor de acelaşi semn, cationi sau anioni. Diferiţii ioni se fixează cu atît mai bine pe o răşină schimbătoare, cu cît sarcina lor este mai mare. Dacă ionii au sarcină egală şi fac parte din aceeaşi grupă analitică, se vor fixa mai uşor aceia care au masa atomică mai mare. Deci, cel mai uşor de separat, folosind un eluant potrivit, sînt ionii de acelaşi semn şi sarcini diferite.

Astfel se pot separa elementele pămînturilor rare de elementele alcalino-pămîntoase, eluîndu-se mai întîi elementele alcalino-pămîntoase cu o soluţie molară de clorură de amoniu ; apoi, se îndepărtează de pe schimbător elementele pămînturilor rare prin eluare cu HCl 6 n.

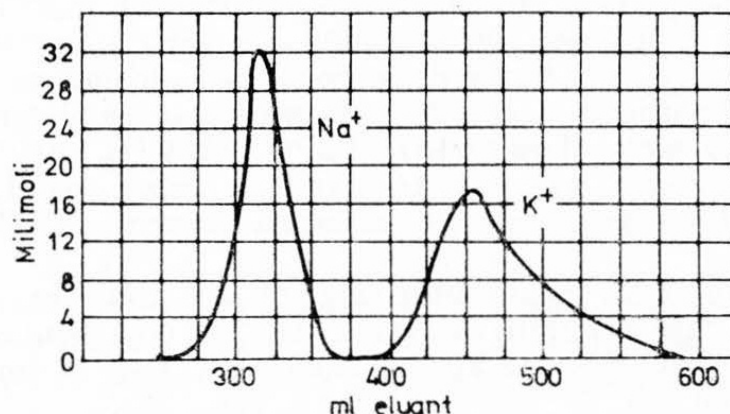


Fig. 102. — Curbele de eluare la separarea Na^+de K^+.

Prin eluare cu acid clorhidric se poate separa Mg de Na şi K.

Dacă pe un schimbător sulfonic s-au fixat Na^+ şi K^+, aceşti ioni se pot sepra prin eluare cu soluţie de HCl 0,7 n. Pentru a obţine o separare mai bună, viteza de curgere a eluantului trebuie să fie de numai 0,5 ml/min. Operaţia durează destul de mult timp, deoarece trebuie să se treacă prin coloană 600 ml de eluant. În figura 102 sînt reprezentate curbele de eluare obţinute la separarea Na^+ de K^+. Se pot separa Zn^{2+} şi Al^{3+} de Fe^{3+} sau Cu^{2+} prin eluare cu o soluţie alcalină. Elementele amfotere trec în soluţie, ar Fe^{3+} şi Cu^{2+} rămîn în coloană sub formă de hidroxid precipitat.

Dacă sînt fixaţi pe un cationit, ionii Cu^{2+}, Pb^{2+} şi Bi^{3+} şi coloana se eluează cu o soluţie de iodură, atunci trece în soluţie Bi^{3+} sub formă de complex solubil, iar Cu^{2+} şi Pb^{2+} rămîn în coloană ca ioduri precipitate.

Elementele pămînturilor rare se pot separa între ele prin eluare cu citrat de amoniu ; în acest caz se formează complecşi de diferite stabilităţi. Pentru amănunte teoretice şi practice, vezi : Carmen Sabău, ,,Schimbul ionic''.

XII.10. Separarea anionilor

Separarea anionilor se face mai mult pe cale volumetrică, utilizîndu-se *reacţiile specifice*. Dintre acestea, cîteva au fost menţionate la descrierea metodelor de dozare. Astfel ionul SCN^- alături de halogeni se dozează sub formă de $BaSO_4$, după oxidare. Anionul I^- alături de Cl^- şi Br^- se poate doza sub formă de PdI_2.

Anionii se pot determina și prin diferență, de exemplu dintr-un amestec de ioni Cl^-, ClO_3^- și ClO_4^- se dozează într-o probă întîi Cl^- ca $AgCl$; se reduce apoi, într-o altă probă, ClO_3^- cu $FeSO_4$ și se dozează suma $AgCl$ corespunzînd ionilor Cl^- și ClO_3^-; la urmă, într-o a treia probă, se reduce cu NH_4Cl atît ClO_4^- cît și ClO_3^- la Cl^- și se dozează clorul total. Prin diferență se calculează fiecare anion în parte.

Dozarea SO_4^{2-} și S^{2-} în amestec: întîi se oxidează și se dozează sulful total; apoi, într-un aparat potrivit se înlocuiește aerul cu CO_2 și după aceea se tratează sulfura solubilă cu HCl. Hidrogenul sulfurat care se degajă este antrenat de CO_2 și astfel este eliminat. În soluție se determină SO_4^{2-}.

XII.11. Analiza indirectă

Principiul și calcularea unei analize indirecte sînt redate în partea generală. Aici se va descrie numai analiza unui *amestec de ioni Cl^- și Br^-*. Se precipită halogenii împreună, cu $AgNO_3$, după metoda obișnuită, se filtrează printr-un creuzet filtrant și se cîntărește suma $AgCl + AgBr = g$. Prin încălzire în curent de clor, AgBr se transformă în clorură, astfel că la urmă se cîntărește din nou numai $AgCl = g'$, corespunzătoare sumei de mai sus. Din greutățile g și g' se calculează % Cl și % Br: fie $x = AgCl$, $y = AgBr$, atunci $x + y = g$; după transformare avem $x + y.\frac{M_{AgBr}}{M_{AgCl}} = g'$ și se deduc x și y.

Transformarea practică a AgBr în AgCl. Creuzetul filtrant care conține AgBr + AgCl, se introduce după cîntărire în vasul care se află în blocul de aluminiu (fig. 41) și se acoperă cu o sticlă de ceas cu diametrul mai mare cu 3—4 mm decît cel al vasului din bloc. Se încălzește întîi blocul și apoi se trece clor cu un debit de 3—4 bule pe secundă, numărate într-un vas spălător cu acid sulfuric concentrat, montat între aparatul generator de clor și blocul de aluminiu (clorul, obținut prin picurare de HCl concentrat peste $KClO_3$ solid, se spală întîi prin apă, apoi prin H_2SO_4 concentrat și la urmă se introduce în vasul din blocul de aluminiu). Legăturile sticlă la sticlă se fac cu tub de cauciuc cu pereții groși.

Transformarea are loc la 250—300°. După degajarea bromului, se ridică temperatura la 430—450° și se menține 5—10 min. Se scoate apoi vasul din interiorul blocului și se așază, descoperit, pe o placă de azbest, să se răcească. Cînd nu se mai simte miros de clor, se scoate creuzetul filtrant și se introduce în exsicator. Toate operațiile se fac în nișă. Încălzirea în curent de clor se repetă pînă la greutate constantă.

Tot așa se procedează și pentru dozarea indirectă a I^- în prezență de Cl^-.

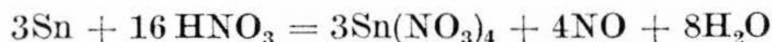
XIII. Analiza aliajelor[1]

La descrierea metodelor de dozare și separare s-au menționat, unde a fost cazul, și metalele din aliaje. Aici se va descrie analiza completă a unor aliaje mai des întîlnite.

XIII.1. Aliaje cu cupru

Alama = Cu, Zn, apoi Pb, Sn, Fe și Ni; Bronzul = Cu, Sn, apoi Zn, Pb și P.

Determinarea staniului: 0,8–1 g aliaj se tratează cu acid azotic (1 : 1):



$$3Sn + 16\,HNO_3 = 3Sn(NO_3)_4 + 4NO + 8H_2O$$



$$Sn(NO_3)_4 + 3H_2O = H_2SnO_3 + 4HNO_3$$

După determinarea dezagregării se adaugă cel puțin 60 ml apă fierbinte, spălînd sticla de ceas și pereții paharului și se menține încă o jumătate de oră pe baia de apă. Acidul stanic, insolubil, se filtrează printr-un filtru de hîrtie cu porii mici; dacă este necesar, se repetă operația de mai multe ori pe același filtru. Se spală cu apă fierbinte care conține NH_4NO_3. Se arde filtrul umed și se calcinează în atmosferă oxidantă la aproximativ 1 100°. Se cîntărește SnO_2.

SnO_2 obținut astfel conține aproape totdeauna Cu și Fe, într-o proporție care depinde de procentul de staniu. Pentru a evita această eroare, acidul stanic se dizolvă imediat după spălare direct pe filtru cu o soluție concentrată de $(NH_4)_2S$ galbenă. Sn trece în soluție ca tiosare, iar Cu și Fe rămîn pe filtru ca sulfuri.După ce se spală cu apă și $(NH_4)_2S$, se dizolvă FeS și CuS pe filtru cu HNO_3 concentrat (1 : 1), iar soluția filtrată se adaugă la cea anterioară și se tratează mai departe pentru dozarea celorlalte elemente. Soluția care conține tiosarea de staniu se acidulează cu HCl pentru reprecipitarea SnS_2. Totul se lasă să stea peste noapte, apoi se filtrează, se spală cu soluție foarte diluată de NH_4NO_3 și slab acidulată cu acid acetic. La urmă se arde și se calcinează ca mai sus.

---

[1] Pentru analiza aliajelor v. și STAS 1706–1950, 1707–1950, 1776–1950, 1818–1950, 2615–1951, 2653–1951, 2825–1951, 2771–1951, 2958–1951, 2960–1951, 2979–1952, 3238–1952 etc.

Plumbul se dozează *în soluția filtrată după separarea acidului stanic*, prin precipitare ca $PbSO_4$, procedîndu-se în modul cunoscut (v. p. 345).

Cuprul se dozează după separarea Pb, fie sub formă de CuS, fie ca CuSCN (v. p. 347).

Fierul (eventual și Al) se precipită cu amoniac din soluție, după separarea cuprului, îndepărtarea H_2S sau SO_2 și oxidarea fierului cu apă de brom sau cu acid azotic.

Zincul. Se evaporă *soluția filtrată după separarea fierului* pentru a îndepărta excesul de amoniac; se aciduleză slab cu HCl și se precipită Zn ca $ZnNH_4PO_4$, care se poate transforma în $Zn_2P_2O_7$ (v.p. 350).

Nichelul se dozează cu dimetil-glioximă în soluția rămasă după separarea zincului (v. p. 352).

Fosforul, cînd se află în bronzuri, se dozează pe o probă separată astfel: 2—5 g aliaj se dizolvă în acid azotic. Acidul stanic impur rezultat conține tot fosforul sub formă de fosfat. Se procedează ca mai sus (fără a dizolva în $(NH_4)_2S$) și după calcinare în creuzet de porțelan, SnO_2 se amestecă cu o cantitate de KCN egală cu de trei ori cantitatea sa și se topește în creuzetul acoperit. Acidul metastanic se reduce la staniu metalic, iar fosforul rămîne în topitură ca fosfat de potasiu. Aceasta se reia cu apă, iar soluția filtrată se tratează cu acid clorhidric, sub nișă, și se fierbe pentru a elimina HCN și HCNO. Apoi se trece H_2S pentru a precipita Cu și Sn rămase în mici cantități și se filtrează. Filtratul se fierbe pentru a îndepărta H_2S, iar în soluție se precipită fosforul, ca $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (v.p. 366).

XIII.2. Aliaje cu staniu și stibiu

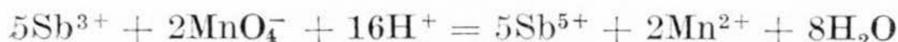
Metalul alb (metalul pentru lagăre), de compoziție variabilă, conține staniu (10—80%), stibiu (12—15%), cupru (1—6%), plumb (2—70%), apoi zinc, fier și eventual aluminiu.

Se tratează 1 g de aliaj în așchii cu 10 ml HNO_3 (d = 1,4) răcit întîi cu apă. După ce acțiunea acidului, inițial puternică, s-a domolit, se încălzește pe baia de apă pînă la completa descompunere a așchiilor de aliaj. Se adaugă 100 ml de apă fierbinte, se fierbe 5 min, se filtrează și se spală cu apă fierbinte, se arde umed și se calcinează în atmosferă oxidantă pînă la 1 100°. Se cîntărește suma oxizilor $SnO_2 + Sb_2O_4$.

În soluția filtrată se determină celelalte elemente (Pb, Cu, Fe, Zn etc.) ca și în cazul bronzului sau al alamei.

Deoarece separarea staniului de stibiu este anevoioasă și de lungă durată, este mai indicat ca stibiul să se determine volumetric (v. p. 209,221, 225). Se exprimă în Sb_2O_4 și prin diferență, din suma oxizilor de mai sus, se calculează staniul.

Pentru determinarea volumetrică a stibiului se procedează astfel: se cîntărește 0,5 g aliaj într-un flacon conic de 500 ml, se adaugă 10 ml apă și 25 ml acid sulfuric concentrat și se fierbe pînă ce se dizolvă tot aliajul. După răcire, se adaugă cu grijă 200 ml apă și 10—15 ml acid clorhidric concentrat (d=1,19), se fierbe încă 10—15 min și se titrează cu o soluție de $KMnO_4$ 0,1 n. Se calculează stibiul în conformitate cu reacția:



$$5Sb^{3+} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5Sb^{5+} + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

și după relația :

$$Sb\% = \frac{V \cdot T_{Sb} \cdot 100}{a},$$

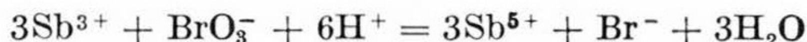
în care : V este volumul de $KMnO_4$ întrebuințat ; a — cantitatea de aliaj cîntărită ; T_{Sb} — titrul $KMnO_4$ dat *în stibiu*, care se calculează din titrul în Fe, înmulțit cu 1,089.

Staniul, prin dizolvarea aliajului cu acid sulfuric, trece în $Sn(SO_4)_2$ și nu influențează titrarea cu permanganat.

Plumbul se separă ca $PbSO_4$ și adsoarbe puțin Sb, din care cauză rezultatele sînt puțin mai mici. Pentru a corecta această eroare, după titrarea cu permanganat se lasă precipitatul să se depună și se decantează soluția cu atenție. Apoi precipitatul se dizolvă în HCl concentrat, se diluează cu apă și se titrează mai departe cu permanganat.

În prezența unei cantități mai mari de cupru, titrarea stibiului se efectuează de preferință cu o soluție de bromat (v. p. 227).

După dizolvarea a 0,5 g aliaj în acid sulfuric, diluare cu apă și adaos de HCl ca mai sus, soluția se încălzește pînă la fierbere, apoi se adaugă cîteva picături de metiloranj și se titrează cu o soluție de bromat 0,1 n (2,7835 g $KBrO_3$ la litru) pînă la dispariția colorației roșii a indicatorului. Spre sfîrșitul reacției se mai adaugă 1—2 picături de indicator și se termină titrarea, adăugînd, picătură cu picătură, din soluția de bromat. Calculul se face conform reacției :



$$3Sb^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3Sb^{5+} + Br^- + 3H_2O$$

1 ml din soluția de $KBrO_3$, de concentrația dată mai sus, corespunzînd la 6,088 mg Sb.

În cazul cînd aliajul conține o cantitate mare de cupru, înainte de titrarea cu bromat, se diluează soluția pînă ce culoarea ei devine albastră deschis sau albastră-verzuie. Atunci schimbarea de culoare a indicatorului la titrare este netă, din roz-violetă în albastră-verzuie.

Prin electroliză, Cu și Pb se dozează simultan din soluția filtrată de la acidul stanic și acidul antimonic. Pb se depune pe anod, iar Cu pe catod (v. tabela 26). În soluția provenită de la electroliză se determină Zn și Fe și astfel se scurtează durata analizei [1].

XIII.3. Aliaje ușoare

Componenții de bază ai aliajelor ușoare sînt Al și Mg. Aluminiul metalic se poate obține cu o puritate de 99% și chiar 99,98%. Celelalte elemente care se găsesc ca urme sînt : Si, Fe, Cu și Zn. Sînt aliaje ușoare în care predomină Al și altele în care predomină Mg. În aproape toate aliajele ușoare se găsesc Si, Fe și foarte adesea Mn ; Cu și Mg participă cu procente mai mari în unele aliaje ușoare de aluminiu. În comerț, aceste aliaje ușoare, de compoziție variabilă, se găsesc sub diferite denumiri, de exemplu elec-

[1] Pentru amănunte v. A.M. Dîmov : „Analiza tehnică a minereurilor și a metalelor" trad. din limba rusă, Edit. tehnică, București, 1952, p. 494—499.

tron (Mg.Al cu 3—10% Al); duraluminiu (Al-Cu-Mg cu 3,5—4,5% Cu și 0,3—1,2% Mg); silumin (Al-Si cu 12—13% Si); hidronalium (Al-Mg cu 2,5—9% Mg) etc. De obicei, elementul care predomină nu se dozează urmînd să se determine numai componenții care intră cu un procent mic sau sub 1%.

Aliajele ușoare, în special cele de aluminiu, se dizolvă în hidroxid alcalin sau în amestec acid (30 ml HNO_3, d = 1,40 și 70 ml H_2SO_4, d = 1,51). În cele ce urmează se descrie analiza unui aliaj ușor.

Analiza aliajului duraluminiu. Duraluminiul, în afară de Al care predomină, de Cu și Mg care se găsesc în proporția menționată, mai cuprinde : 0,3—1,2% Mn; 0,25—0,6% Si și 0,4% Fe.

Siliciul. Într-un pahar se pun 2 g de aliaj în așchii, se adaugă 45 ml amestec acid (v. p. 51 u.) și apoi treptat, 15 ml HCl concentrat. (Paharul acoperit). Paharul se răcește din timp în timp, cufundîndu-l în apă rece. După solvirea aliajului, soluția se încălzește pînă la fierbere și se menține la fierbere 10—15 min. Se îndepărtează sticla de ceas și se evaporă pe baia de nisip pînă la vapori albi denși, abundenți, timp de 10—15 min. Se răcește pe sita de azbest, se adaugă 100 ml apă și 20 ml H_2SO_4 (1 : 2) se acoperă cu sticla de ceas și se încălzește pe sită pînă la fierbere, agitînd mereu cu o vergea de sticlă. Fierberea se continuă 15—20 min, pînă ce se dizolvă toți sulfații. Se filtrează la cald prin hîrtie de filtru cu puțină pastă de hîrtie cantitativă, se spală cu apă fierbinte acidulată cu HCl (5 : 100) pînă ce dispare reacția pentru H_2SO_4 și la urmă se spală de 3—4 ori cu apă fierbinte.

Precipitatul se calcinează în creuzet de platină și se cîntărește suma SiO_2 + Si. După cîntărire, precipitatul calcinat se umezește cu cîteva picături de H_2SO_4 (1 : 1), se adaugă 2 ml HF (40%) și se evaporă pînă la uscare; se calcinează din nou și se cîntărește Si elementar, care se scade din sumă și se află SiO_2. Acesta, la rîndul lui, se transformă prin calcul în Si și astfel se află cantitatea totală de siliciu care se găsește în aliaj.

Amestecul de acizi folosit la solvirea aliajului se prepară astfel: la 45 ml apă se adaugă 15 ml H_2SO_4 (d = 1,84), iar după răcire se adaugă 10 ml HNO_3 (d = 1,40) și 30 ml HCl (d = 1,19).

Cuprul. În filtratul sulfuric, care împreună cu apa de spălare a ajuns la 150 ml, se determină cuprul, cel mai bine prin electroliză (sau prin metoda Rivot, ca CuSCN).

După ce s-a separat cuprul, soluția se aduce într-un balon cotat de 200 ml și se împarte în două, pentru dozarea Mg și Mn.

Magneziul. 100 ml din această soluție se alcalinizează cu NaOH, se adaugă 10 ml apă de brom și se fierbe. După o jumătate de oră, precipitatul format și depus se filtrează, se spală și se dizolvă cu HCl 10%, care conține o pătrime din volumul său apă oxigenată 3%. La soluția care conține acum tot magneziul și cea mai mare parte din mangan se adaugă 10 g de acid tartric, 2 g $(NH_4)_2HPO_4$ și 5 g NH_4Cl. Volumul soluției trebuie să fie 150 ml. Se adaugă amoniac pînă aproape de neutralizare, se încălzește soluția perfect clară la 70° și se lasă să curgă în pahar 50 ml amoniac 10%. Precipitatul cristalin se depune foarte repede. Atunci se adaugă 30 ml amoniac 25%, se agită și se lasă totul să stea cîteva ore. Precipitatul se filtrează, se spală, se arde în mod obișnuit și se cîntărește $Mg_2P_2O_7$ + $Mn_2P_2O_7$. Manganul se determină separat și prin diferență se deduce magneziul.

Manganul. În cealaltă porțiune de soluție de 100 ml obținută la electroliza cuprului, se precipită Mn ca mai sus, cu soluție de NaOH și apă de brom. Precipitatul separat nu se dizolvă în HCl, ci în HNO_3 diluat (20 ml HNO_3 concentrat + 75 ml apă + 5 ml H_2O_2 3%). Se fierbe pentru a descompune excesul de H_2O_2, se răcește și se agită cu 1 g bismutat de sodiu $NaBiO_3$. Se lasă să stea 1/4 oră, se filtrează soluția violetă de permanganat printr-un creuzet filtrant de sticlă. În soluție se titrează MnO_4^- cu soluție de sulfat feros, sau cantitățile mici de mangan se determină colorimetric.

Fierul. — Se dizolvă 2 g aliaj cu 4 g NaOH în 20 ml apă (paharul acoperit). Se adaugă puțină H_2O_2, se fierbe și se neutralizează pînă începe să se separe Al. Neutralizarea se face cu aproximativ 150 ml soluție HCl 0,5 n. Soluția astfel tratată se filtrează bine. Precipitatul conține tot fierul, puțin Al și Cu. Se dizolvă în H_2SO_4 diluat și se reprecipită Fe cu amoniac; se dizolvă din nou, după filtrare, în 50 ml H_2SO_4 5%. Această soluție de circa 70 ml, răcită, se introduce într-un flacon conic și se colorează în roz slab cu cîteva picături de soluție $KMnO_4$. Se adaugă KSCN și se titrează cu o soluție de $TiCl_3$.

— Fierul se poate doza și în soluția acidă liberă de SiO_2; se reduce Fe^{3+} cu Zn sau cu $SnCl_2$ și se titrează cu $KMnO_4$ (v.p. 210).

A.M. Dîmov mai dă o serie de metode de analiză a unor aliaje ușoare mai complexe, care pe lîngă elementele Al, Si, Cu, Mg, Mn, Fe, mai conțin Zn, Ti, Sn, N, S etc.

XIII.4. Analiza fontelor și a oțelurilor obișnuite [1]

În fontele și oțelurile obișnuite (oțel carbon) se găsesc totdeauna elementele C, S, Si, P, Mn, care se dozează în mod curent. În oțelurile speciale, pe lîngă elementele de mai sus, se găsesc în plus unul sau mai multe din elementele: Cr, Ni, Co, W, V, Ti și mai rar Cu, Al, Zr, Be, Pb, As etc.

Pentru analiza fontelor și a oțelurilor se aplică metode rapide volumetrice, gaz-volumetrice (pentru C, S) sau colorimetrice. În cele ce urmează se vor menționa numai principiile metodelor gaz-volumetrice pentru carbon și sulf[2].

a. *Dozarea carbonului.* În fonte și oțeluri, carbonul se găsește combinat sub formă de carburi (Fe_3C, Mn_3C etc.) sau în stare liberă, sub formă de grafit sau carbon de recoacere (în fonta maleabilă sau în oțelurile recoapte cu procent mai mare de carbon).

În general se determină carbonul total (liber și combinat). Uneori însă se cere să se determine și carbonul liber (grafit) mai ales în fonte, iar prin diferență se poate deduce și carbonul combinat.

Pentru determinarea carbonului total prin metoda gaz-volumetrică (cea mai răspîndită), se arde proba de metal în curent de oxigen, într-un cuptor electric tubular, la temperatura de 1 000—1 250°. În aceste condiții, tot carbonul se oxidează și rezultă CO_2, care împreună cu excesul

---

[1] Pentru analiza fontelor și a oțelurilor v. și STAS: 1457—1950, 1458—1950, 1459—1951, 1460—1951, 1461—1951, 1462—1950, 1463—1950, 2015—1950, 2016—1951, 2017—1951, 2600—1951, 2601—1951, 2602—1951, 2603—1951, 3419—1954, 3420—1952.

[2] v. A.M.Dîmov, *Analiza tehnică a minereurilor și a metalelor,* trad. din limba rusă, Edit. tehnică, București 1952.

de oxigen se răcește la temperatura camerei într-o coloană răcitoare și se trece într-o biuretă specială de gaz, în care se măsoară amestecul gazos ($CO_2 + O_2$). De aici, cu ajutorul unei sticle de nivel, se trece amestecul gazos într-un vas de absorbție ce conține o soluție concentrată de KOH care reacționează cu CO_2.

Restul de gaz se aduce din nou în biureta gradată și se măsoară volumul. Prin diferență se află volumul de CO_2 absorbit. Cu ajutorul unei tabele speciale se deduce procentul de carbon din metalul analizat. Uneori biureta are o gradație specială și după absorbția volumului de CO_2 se poate citi direct procentul de carbon din proba analizată. Pentru astfel de aparate se cîntărește 1 g metal (fontă sau oțel).

CO_2 rezultat prin arderea metalului în curent de oxigen se poate absorbi și într-un vas cu soluție de $Ba(OH)_2$ titrată. În urma reacției



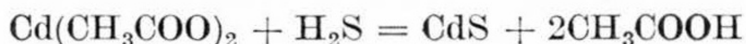
$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

se formează carbonatul de bariu insolubil și se titrează excesul de $Ba(OH)_2$ cu acid acetic, în prezență de fenolftaleină. Prin această metodă se obțin rezultate foarte precise, putîndu-se doza cantități mici de CO_2 din oțeluri și feroaliaje cu numai 0,10—0,15% carbon. Pentru analiză se cîntăresc 2 g metal în așchii.

Se poate determina carbonul total din fonte și oțeluri și prin metoda gravimetrică de absorbție. CO_2 rezultat în urma arderii metalului în oxigen se absoarbe pe var sodat, hidroxid de potasiu solid, sau în soluții care se află în tuburi de absorbție ca în fig. 98, sau de altă formă. Vasele de absorbție se cîntăresc înainte și după absorbția CO_2. Prin diferență se determină CO_2 format și se exprimă în carbon. Determinarea durează mai mult timp decît la metoda gaz-volumetrică, care este mai puțin precisă, dar cu care se obțin rezultate mulțumitoare în 10—15 min.

Carbonul liber (grafit, carbon de recoacere) se poate determina prin dizolvarea probei de analizat în acid azotic diluat, cînd grafitul sau carbonul de recoacere rămîne insolubil în reziduu. Se filtrează prin creuzet Gooch, se usucă și apoi se determină prin metoda gaz-volumetrică. Rezultatele nu sînt precise totdeauna, deoarece există și unele carburi metalice complexe care nu se dizolvă în acid azotic

b. *Dozarea sulfului*. Sulful se găsește în fontă și în oțeluri sub formă de sulfuri metalice (FeS, MnS) sau ca incluziuni de sulfuri nemetalice (mai rar). Pentru determinare se dizolvă proba de analizat în HCl (sau H_2SO_4) și se degajă H_2S. Hidrogenul sulfurat rezultat se absoarbe într-o soluție de sare de Cd sau de Zn :

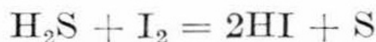


$$Cd(CH_3COO)_2 + H_2S = CdS + 2CH_3COOH$$

La precipitatul de CdS sau de ZnS se adaugă în exces o soluție titrată de iod și acid clorhidric :



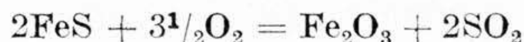
$$CdS + 2HCl = H_2S + CdCl_2$$



$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

Excesul de iod se determină cu o soluție titrată de tiosulfat de sodiu. Calculul se face ținînd seama că unui mol de iod (I_2) îi corespunde un atom-gram de sulf (S).

Sulful din fonte și din oțeluri se mai poate determina concomitent cu carbonul sau pe probe separate, prin arderea metalului în curent de oxigen, cînd are loc reacția:



$$2FeS + 3^1/_2O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2$$

Bioxidul de sulf rezultat este absorbit în apă, dînd acid sulfuros, iar acesta se titrează cu o soluție titrată de iod:



$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$

Și în acest caz, un mol de iod corespunde unui atom-gram de sulf.

c. *Dozarea siliciului.* Siliciul se găsește în fonte și în oțeluri mai ales ca siliciură de fier (FeSi) și mult mai puțin ca SiO_2 sau ca silicați de fier, de mangan etc. ($2FeO \cdot SiO_2$ sau $2MnO \cdot SiO_2$ etc.).

În general, proba de oțel sau de fontă se tratează cu un amestec acid oxidant. Cel mai des întrebuințat este amestecul de acid sulfuric și acid azotic; mai rar se utilizează un amestec de acid azotic și acid clorhidric, cu adaos separat și de acid percloric 30%.

Amestecul de acid azotic și acid sulfuric se prepară astfel: în 550 ml apă rece se toarnă în jet subțire, agitînd, 200 ml H_2SO_4 (d = 1,84); după răcire se adaugă 150 ml HNO_3 (d = 1,40).

Pentru dozarea siliciului se cîntăresc 2 g așchii de fontă sau 3—4 g așchii de oțel într-un pahar de 250—400 ml. Ținînd paharul acoperit cu o sticlă de ceas, se toarnă pe pereții lui 35 ml (respectiv 60 ml) amestec de acid sulfuric — acid azotic. După încetarea reacției violente se încălzește 3—5 min pe baia de nisip sau plita electrică fierbinte, apoi sticla de ceas se spală cu apă deasupra paharului și se îndepărtează. Soluția se evaporă pînă ce apar vapori albi, denși, de SO_3. Durata degajării de SO_3 va fi limitată la 2—3 min pentru oțelurile obișnuite și la 1/2—1 min pentru oțelurile cu Cr, Ni sau Al, spre a se evita formarea sulfaților respectivi, greu solubili.

Prin dizolvarea în acid, siliciul din siliciuri trece sub formă de acid ortosilicic cu multă apă ($SiO_2 \cdot nH_2O$), în stare coloidală. Prin evaporarea soluției pînă la apariția de vapori de SO_3 (circa 300°), acidul silicic se deshidratează și din stare coloidală trece într-o formă insolubilă.

Paharul se îndepărtează de pe baia de nisip și se lasă să se răcească. Se adaugă încet, pe pereții paharului, 10 ml (respectiv 20 ml) HCl (d = 1,19), agitîndu-se ușor. După 1—2 min se adaugă 20 ml apă caldă (50—60°) și se încălzește circa 5 min la 60—70°, agitînd din timp în timp, paharul fiind acoperit cu o sticlă de ceas. Se filtrează printr-un filtru cu porii mici, se spală de 8—10 ori cu HCl 5% fierbinte, pînă dispare reacția pentru Fe (cu NH_4SCN) și la urmă de 2—3 ori cu apă fierbinte.

Pentru analizele precise, filtratul se evaporă din nou pînă la apariția de vapori de SO_3, continuîndu-se ca mai sus și precipitatul obținut aici se adaugă la primul.

Filtrul cu precipitat umed se introduce într-un creuzet de platină cîntărit, se usucă, se arde cu o flacără mică și se calcinează, acoperit, pînă la greutate constantă, într-un cuptor electric, la 1 100°. Creuzetul cu precipitat se cîntărește după răcire în exsicator.

După cîntărirea creuzetului se umezeşte precipitatul cu 4—5 picături de apă, 2—3 picături de H_2SO_4 concentrat şi se adaugă 4—5 ml HF 40%. Se evaporă cu atenţie pe baia de aer pînă ce încetează degajarea vaporilor de SO_3, se calcinează 15—20 min la 1 100°, se răceşte şi se cîntăreşte. Pin acţiunea HF, siliciul s-a volatilizat sub formă de SiF_4. Prin diferenţa celor două cîntăriri se determină SiO_2, respectiv Si, din proba analizată.

Reziduul de la evaporarea cu HF, este format din oxizi metalici (Fe, Al, Mn, Ti, Zr, W etc.). Dacă oţelul conţine wolfram, după evaporarea cu HF, creuzetul cu reziduu se calcinează numai la 800—825°, deoarece la temperatură mai înaltă se volatilizează şi WO_3, obţinîndu-se rezultate mai mari pentru SiO_2.

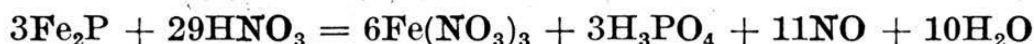
d. *Dozarea fosforului.* În fonte şi în oţeluri, fosforul se găseşte fie sub formă de soluţie solidă în fier, fie ca fosfuri de fier (Fe_2P, Fe_3P) şi numai în foarte mică parte ca fosfaţi, incluziuni de zgură.

Pentru oxidarea fosforului la acid fosforic, proba pentru analiză se dizolvă în acid azotic (apă regală, HCl + $KClO_3$ etc.).

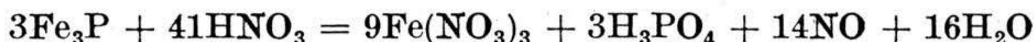
Pentru analiză, se cîntăresc 1—4 g aşchii de fontă sau de oţel (după conţinutul în fosfor, 0,4—0,3%), se introduc într-un pahar şi se dizolvă în 40—65 ml HNO_3 (d = 1,40) adăugat în porţiuni mici. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas şi se încălzeşte pe baia de nisip (sau plită electrică), pînă ce proba de metal se dizolvă complet. Prin acţiunea acidului azotic, fosforul se oxidează conform reacţiilor:



$$3P + 2HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$$

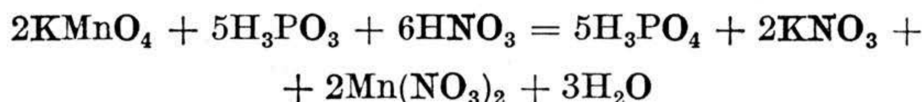


$$3Fe_2P + 29HNO_3 = 6Fe(NO_3)_3 + 3H_3PO_4 + 11NO + 10H_2O$$



$$3Fe_3P + 41HNO_3 = 9Fe(NO_3)_3 + 3H_3PO_4 + 14NO + 16H_2O$$

În acelaşi timp însă, se poate forma şi acid fosforos care se oxidează cu permanganat. De asemenea, după ce proba cîntărită s-a dizolvat complet, se adaugă 5 ml soluţie de $KMnO_4$ 4%, sau mai mult, pînă ce soluţia din pahar se colorează intens. Se fierbe pînă ce se separă precipitatul brun de bioxid de mangan, conform reacţiilor:



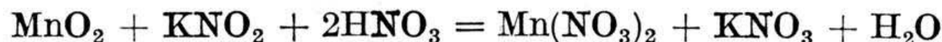
$$2KMnO_4 + 5H_3PO_3 + 6HNO_3 = 5H_3PO_4 + 2KNO_3 + $$
$$+ 2Mn(NO_3)_2 + 3H_2O$$

excesul de permanganat reacţionează cu acidul azotic:



$$2KMnO_4 + 2HNO_3 = 2KNO_3 + 2MnO_2 + H_2O + 3O$$

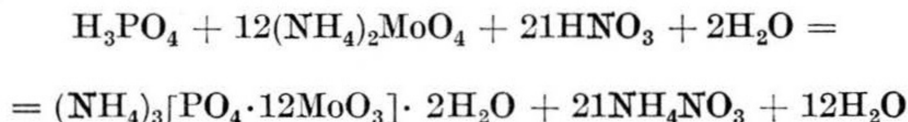
Pentru a distruge MnO_2, soluţia se încălzeşte mai departe şi se adaugă picătură cu picătură, o soluţie de KNO_2 30% sau $FeSO_4$, cînd precipitatul brun se dizolvă:



$$MnO_2 + KNO_2 + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + KNO_3 + H_2O$$

După aceasta, soluţia se răceşte, se neutralizează cu amoniac concentrat pînă ce se formează un precipitat de $Fe(OH)_3$ care se dizolvă cu puţin HNO_3 şi se adaugă în plus încă 5 ml HNO_3 (d = 1,40), apoi 10—15 g

NH_4NO_3 cristalizat. După dizolvarea azotatului de amoniu, se încălzește soluția la 50—60°C și se precipită acidul fosforic cu 50 ml soluție de molibdat de amoniu :

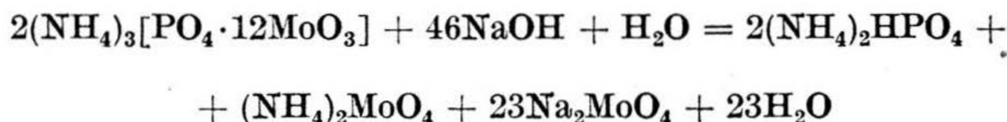


$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 + 2H_2O =$$
$$= (NH_4)_3[PO_4 \cdot 12MoO_3] \cdot 2H_2O + 21NH_4NO_3 + 12H_2O$$

Soluția cu precipitatul galben de fosfomolibdat se agită 2—3 min și se lasă în repaus 1—2 ore sau mai mult. După acest timp se filtrează, se spală de 6—7 ori cu o soluție ce conține 3% NH_4NO_3 și 2% HNO_3. La urmă se spală de 2—3 ori cu o soluție de KNO_3 2—3% pînă ce s-a îndepărtat acidul azotic liber (0,5 ml filtrat + 1 picătură de fenolftaleină + 1 picătură de NaOH 0, 1 n, trebuie să se coloreze în roșu, semn că HNO_3 a fost îndepărtat).

Acum, filtrul cu precipitat se introduce într-un flacon conic, se adaugă 20 ml apă fiartă (fără CO_2) și cîteva picături de fenolftaleină, apoi un exces de soluție titrată de NaOH. Se agită bine pînă cînd filtrul se desface în bucăți și precipitatul galben se dizolvă complet. Excesul de NaOH se titrează cu HNO_3, 0,1 n.

La solvirea precipitatului de fosfomolibdat are loc reacția :



$$2(NH_4)_3[PO_4 \cdot 12MoO_3] + 46NaOH + H_2O = 2(NH_4)_2HPO_4 +$$
$$+ (NH_4)_2MoO_4 + 23Na_2MoO_4 + 23H_2O$$

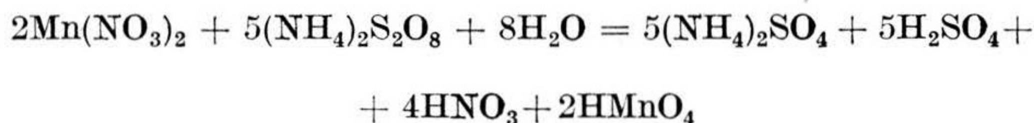
Se calculează conținutul de fosfor ținînd seama că 2P corespund la 46 NaOH.

Soluția de molibdat de amoniu se prepară astfel : 300 g molibdat de amoniu pulverizat se dizolvă în 2 l apă și se adaugă, agitînd, 2 l HNO_3 (d = 1,2). Se amestecă bine și soluția se lasă să stea în repaus 8—10 zile. După acest timp se filtrează și se poate întrebuința la precipitarea ionului fosforic, așa cum s-a arătat mai sus.

e. *Dozarea manganului.* Manganul se găsește în fonte și în oțeluri ca sulfură sau carbură de mangan, formînd soluții solide.

Cînd conținutul de mangan în fontă sau în oțel este mai mic de 1,2% atunci oxidarea lui se face cu persulfat de amoniu.

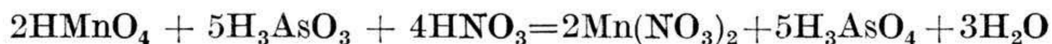
Pentru determinare, 0,2 g așchii se dizolvă în 15 ml HNO_3 (d = 1,2) și se fierbe pînă ce dispar vaporii nitroși. Soluția se diluează pînă la 50 ml, se adaugă 5 ml $AgNO_3$ n/100 și 15 ml persulfat de amoniu 20%, proaspăt preparat și se încălzește la 60°. În acest timp soluția se colorează în roșu violet cu formare de acid permanganic, după reacția :



$$2Mn(NO_3)_2 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 5(NH_4)_2SO_4 + 5H_2SO_4 +$$
$$+ 4HNO_3 + 2HMnO_4$$

Apoi se răcește cu apă de la robinet și se titrează imediat cu o soluție titrată de arsenit, pînă ce apare culoarea verzuie (v.p. 207). Mai precis se lucrează astfel : 0,3 g fontă sau oțel în așchii se introduc într-un flacon conic de 250 ml și se dizolvă cu 25 ml amestec de acid sulfuric, acid fos-

foric și acid azotic (500 ml apă + 125 ml H_2SO_4 concentrat + 100 ml H_3PO_4 d = 1,70 + 275 ml HNO_3 avînd d = 1,40). Se încălzește ușor 10—15 min pînă ce dispar vaporii bruni de oxizi de azot. Acum se diluează soluția cu 50 ml apă fierbinte, se adaugă 5 ml $AgNO_3$ 1 %, 5 ml $(NH_4)_2S_2O_8$ 20 % și se încălzește la fierbere timp de 30—40 s. Soluția se colorează în roz-violet. Nu se fierbe mai mult ca să nu se reducă $KMnO_4$ format. Soluția fierbinte se lasă să stea pe masă 3—4 min, ca să se oxideze tot manganul, apoi se răcește puternic cu apă de la robinet și se titrează cu o soluție de arsenit de sodiu pînă la decolorare:



$$2HMnO_4 + 5H_3AsO_3 + 4HNO_3 = 2Mn(NO_3)_2 + 5H_3AsO_4 + 3H_2O$$

Cînd conținutul de mangan în fontă sau în oțel este mai mare de 1,2 % atunci se procedează astfel:

0,2 g așchii de oțel sau de fontă se dizolvă la cald în 30 ml HNO_3 (d = 1,2). După solvire se adaugă 10 ml HCl (d = 1,19) și se încălzește pînă se degajă clorul. Se trece soluția într-un flacon conic mare, se adaugă apă și ZnO pînă ce precipită Fe, Cr, W etc. Se răcește, se diluează pînă la 1 l și se filtrează. Soluția filtrată se titrează cu $KMnO_4$ (pe cotă parte.)

XIV. Analiza minereurilor[1]

Prima problemă, destul de dificilă, care se pune în cazul analizei unui minereu, este aducerea lui în soluție. În partea generală, la „Dizolvarea și dezagregarea substanțelor", s-a insistat asupra acestui aspect (v. tab. 36).

Tabela 36

Aducerea în soluție a combinațiilor greu solubile

Substanța	Dezagregantul	Cantitatea pe 0,1 g	Creuzetul	Durata și temperatura de topire
Oxizi	$K_2S_2O_7$ ($KHSO_4 \cdot aq.$)	1g	Pt	20 min. la 300—400°
Carbonați	acizi minerali		sticlă porțelan	la rece sau la cald
Sulfați	Na_2CO_3	0,4—0,5 g	Pt, Ni	15—20 min. la 1000°
Sulfuri	$Na_2CO_3+NaNO_3$ (3 : 2)	1,5—5 g	Ni	15 min. la 600—700° (atenție la încălzire)
	Na_2O_2	2,5—3 g	Fe	20 min. la 600—700°
	—	—	—	Încălzire în curent de O_2 la 500—1000°
Minereu cu staniu	$Na_2CO_3 + S$ (1 : 1)	0,5 g	porțelan	20 min. la 300—400°
	CaO + C(20 : 1)	0,25—0,30g	porțelan	30 min. la 900°
	—	—	—	Încălzire în curent de H_2 la 800°
Silicați	Na_2CO_3	0,4—0,5 g	Pt, Ni	20 min. la 1000—1100°
	$Na_2CO_3+NH_4Cl$ (3 : 1)	1—2 g	Pt	30 min. la 800—900° (în prezență de met. alcaline)
Ferosiliciu	$Na_2CO_3+Na_2O_2$ (2 : 1)	0,6 g	Ni	15 min. la 900—1000°
	—	—	Pt	Evaporare cu HF
Cromat de fier (cromiți)	$Na_2CO_3+Na_2O_2$ (1 : 1)	1,5—3 g	Pt	10 min. la 300—400° (atenție !)
Fluoruri	—	—	Pt	Evaporare cu H_2SO_4 conc.
Cloruri	—	—	porțelan	Reducere cu $Zn+H_2SO_4$
Cianuri simple și complexe	—	—	porțelan	Evaporare cu H_2SO_4 conc. (pentru cationi)
	—	—	—	Fierbere cu Na_2CO_3 (pentru anioni)

[1] Pentru analiza minereurilor v. și STAS 1269—1950, 1273—1950, 1314—1950, 1574—1950, 1611—1950, 1692—1950, 2901—1950, 3441—1952. — A. Demetrescu și colab., *Analiza tehnică a minereurilor.*

Aici nu se vor da decît cîteva exemple de analiză completă a minereurilor cu referiri la ceea ce a fost descris mai înainte. Nu se va stărui asupra modului de dezagregare, precipitare, filtrare, spălare sau uscare, decît acolo unde sînt condiţii noi.

XIV.1. Analiza oxizilor naturali sau tehnici

Unii oxizi se dizolvă uşor în acizi (ZnO, oxizii de mangan etc.), pentru alţii (bauxită, unii oxizi de fier, oxizii ferocromici, oxizii de staniu etc.) este necesară o dezagregare specială, de exemplu cu Na_2CO_3, NaOH, Na_2O_2, $Na_2S_2O_7$ etc.

Oxizii naturali şi cei tehnici nu se prezintă niciodată în stare pură şi efectuarea analizei este determinată de natura şi de cantitatea impurităţilor sau a componenţilor din amestec. De exemplu bauxita, pe lîngă 60—75 % Al_2O_3 conţine 5—25 % Fe, TiO_2 şi SiO_2. La analiza bauxitei se determină umiditatea şi pierderea la calcinare, direct pe minereul pulverizat.

Substanţa se dezagregă pe cale umedă cu acid sulfuric 50 %, care reacţionează mai uşor cu bauxită (2 g) calcinată în prealabil într-un creuzet introdus în alt creuzet mai mare şi fixat în acesta cu un inel de azbest. Creuzetul exterior se încălzeşte o jumătate de oră cu un bec puternic. Minereul astfel calcinat se aduce într-o capsulă cu 50 ml H_2SO_4 concentrat (1 : 1 şi se evaporă încet. Reziduul, care nu se usucă complet, se evaporă din nou cu HCl concentrat pînă la uscare. Se reia cu 5 ml HCl concentrat şi cu apă fierbinte şi se filtrează printr-un filtru cantitativ într-un balon cotat de 500 ml. Reziduul de pe filtru se tratează ca la analiza silicaţilor pentru dozarea SiO_2. Din soluţia adusă la semn se determină pe probe separate, întîi suma oxizilor Al_2O_3, Fe_2O_3 şi TiO_2, apoi se procedează ca la silicaţi pentru dozarea Fe şi Ti. Fierul se reduce cu Zn metalic, în soluţie acidă şi se titrează cu $KMnO_4$ 0,1 n. Titanul se oxidează cu H_2O_2 şi se determină colorimetric.

XIV.2. Analiza carbonaţilor

Carbonaţii naturali (piatra de var, dolomita, magnezita etc.) se pot solvi cu acizi. Ei conţin în general SiO_2, Fe, Al, Ca, Mg şi CO_2. Se determină pierderea la calcinare, reziduul (SiO_2) după solvirea cu HCl ca la silicaţi, Fe şi Al ca hidroxizi. Ca se determină ca oxalat, Mg ca fosfat şi CO_2, după metodele descrise înainte (v. p. 374 u.).

XIV.3. Analiza sulfaţilor greu solubili

Sulfatul de plumb şi sulfaţii alcalino-pămîntoşi se pot dezagrega cu Na_2CO_3, trecînd elementele metalice sub formă de carbonaţi greu solubili, iar SO_4^{2-} sub formă de Na_2SO_4. În soluţie, SO_4^{2-} se dozează ca $BaSO_4$, iar carbonaţii separaţi prin filtrare se tratează cu HCl şi se dozează după metodele cunoscute.

Analiza spatului greu (baritină, $BaSO_4$): baritina poate să conțină pe lîngă Ba și Sr, Ca, Al_2O_3, Fe_2O_3, H_2O, SO_4^{2-} și SiO_2.

Apa se determină prin încălzire pînă la roșu închis. Apoi 0,5—0,7 g minereu fin pulverizat se dezagregă cu Na_2CO_3. Din topitură se dizolvă cu apă Na_2SO_4 și Na_2SiO_3 rezultați, iar în partea insolubilă în apă caldă rămîn Ba, Sr, Ca, Al și Fe sub formă de carbonați sau hidroxizi. Se filtrează și se spală cu apă. În soluție se determină silicea ca la silicați, iar în soluția separată de SiO_2 se dozează SO_4^{2-} în mod obișnuit. Reziduul de carbonați și hidroxizi se dizolvă pe filtru cu acid clorhidric (pîlnia acoperită cu sticlă de ceas!) și se spală bine cu apă fierbinte.

În soluție se precipită la fierbere cu amoniac (fără carbonat de amoniu) Al și Fe, reprecipitîndu-se și dozîndu-se ca de obicei.

Soluția filtrată de hidroxizi de Al și Fe conține elementele alcalino-pămîntoase, eventual și puțin Mg. Dacă este numai Ba sau numai Ca, se dozează după metodele descrise mai înainte. Dacă este numai stronțiu, atunci în soluția amoniacală se precipită stronțiul cu $(NH_4)_2CO_3$, se lasă în repaus mai multe ore la cald și numai după aceea se filtrează. Precipitatul, după ce a fost spălat cu apă conținînd $(NH_4)_2CO_3$, se dizolvă pe filtru cu puțin acid clorhidric, iar din soluție se precipită cu acid sulfuric $SrSO_4$. După ce se diluează de două ori cu alcool, se lasă în repaus mai multe ore și apoi se filtrează, se spală cu alcool 50 %, se arde și se calcinează ca $SrSO_4$.

Dacă sînt împreună Ba, Sr și Ca, atunci soluția rămasă după separarea hidroxizilor de fier și de aluminiu se evaporă pînă la 80—100 ml, se adaugă puțin amoniac și un mic exces de $(NH_4)_2CO_3$ și se lasă în repaus mai multe ore, la cald. Apoi se filtrează și se spală cu apă amoniacală. În soluție se dozează Mg ca fosfat sau pirofosfat.

Precipitatul de carbonați se dizolvă pe filtru cu puțin HCl (1 : 1) cald, se spală cu apă și soluția filtrată se neutralizează (metiloranj) cu amoniac. Se adaugă 10—20 ml dintr-o soluție de CH_3COONH_4 30 % și cîteva picături de acid acetic și apoi se precipită Ba la cald cu $(NH_4)_2Cr_2O_7$ în mic exces. După răcire se filtrează $BaCrO_4$ și se spală cu o soluție diluată de acetat de amoniu călduță. Cromatul de bariu se tratează apoi așa cum s-a descris mai înainte.

În filtrat se precipită din nou Ca și Sr cu carbonat de amoniu ca mai sus. Carbonații de Ca și de Sr se calcinează, apoi se introduc într-un flacon conic mic și se dizolvă cu HNO_3 diluat. Soluția de azotați se evaporă pe baia de aer la 130—140°, iar reziduul se usucă în etuvă la 150—160°. După răcire se adaugă cîțiva mililitri de alcool absolut și se freacă reziduul cu o vergea turtită la capăt ca un disc. Se astupă flaconul și se lasă 1—2 ore agitînd din timp în timp. Se adaugă apoi un volum egal de eter și după o zi de repaus se filtrează printr-un creuzet filtrant și se spală cu un amestec de alcool și eter. În soluție trece $Ca(NO_3)_2$, în creuzet rămîne $Sr(NO_3)_2$. Precipitatul din creuzet se extrage cu apă fierbinte de mai multe ori, aspirîndu-se bine la trompă de fiecare dată. Soluția aceasta care conține stronțiu se tratează cu puțin acid sulfuric și se diluează de două ori cu alcool. După 12 ore se filtrează, se spală cu alcool 50 %, se cîntărește $SrSO_4$ ca și $BaSO_4$.

Soluția alcool-eterică de mai sus, care conține Ca, se evaporă, se reia cu apă și cîteva picături de HCl și se determină Ca după una din metodele cunoscute.

XIV.4. Analiza sulfurilor minerale[1]

Cele mai importante minerale sub formă de sulfuri care se găsesc în natură, sînt : pirita FeS_2, blenda ZnS, galena PbS și calcopirita $CuFeS_2$, care adeseori se găsesc amestecate, însă niciodată în stare de completă puritate și în care nu rareori este prezent și arsenul. În orice caz, efectuarea analizei este identică pentru toate sulfurile naturale. Se va lua ca exemplu analiza calcopiritei.

Calcopirita pe lîngă Cu, Fe, S, mai conține : SiO_2, Pb, Zn, As.

Analiza se face pe minereu uscat în aer și fin pulverizat. Umiditatea se determină pe o probă separată, la 105°. Dezagregarea minereului se poate face atît pe cale umedă, cît și pe cale uscată prin topire cu Na_2CO_3 și KNO_3 (Na_2O_2) în creuzet de oțel, de nichel, sau de porțelan.

Dezagregarea umedă: 0,5—1 g minereu se introduce într-un flacon conic, se umezește cu puțină apă și terciul format se împrăștie pe tot fundul flaconului. Se răcește flaconul în apă cu gheață și se adaugă printr-o pîlnie cu tub larg, dintr-o dată, un amestec de 15 ml HNO_3 concentrat și 5 ml HCl concentrat, răciți în prealabil cu gheață. Prin agitare repetată, amestecul se încălzește încet, pînă la temperatura camerei și se lasă apoi în repaus peste noapte. Pentru a oxida puținul sulf elementar care se separă adesea, se adaugă 0,5 ml brom lichid (care nu conține H_2SO_4) și 2 ml CCl_4 și se agită cîtva timp încălzind ușor. După aceasta se încălzește cu atenție puțin mai tare, pentru a îndepărta bromul în exces și CCl_4. În tot acest timp pîlnia a rămas introdusă cu tubul în flacon. La urmă se ține pe baia de apă, pînă ce reziduul insolubil apare omogen. După aceea se îndepărtează pîlnia, se transvazează conținutul flaconului cu apă într-o capsulă de porțelan și se evaporă soluția pe baia de apă pînă la uscare. Reziduul se tratează de două ori cu cîte 5 ml HCl concentrat și se evaporă de fiecare dată, din nou, pînă la uscare, pentru a îndepărta acidul azotic. La urmă se umezește cu 2 ml HCl concentrat, se diluează cu 100 ml apă fierbinte, se încălzește și se menține la fierbere cîtva timp, se filtrează și se spală cu apă fierbinte direct într-un balon cotat de 250 ml, care pe urmă, după răcire, se aduce la semn. În reziduul de pe filtru, în cea mai mare parte format din SiO_2, se controlează, cu puțină apă de H_2S, prezența plumbului (sub formă de $PbSO_4$), apoi se arde umed, se calcinează pînă la 1 000—1 100° și se cîntărește.

Dozarea cuprului și a plumbului. Se iau 100 ml din soluția din balonul cotat, se acidulează cu HCl și se precipită CuS, eventual și PbS. Soluția filtrată se păstrează pentru dozarea Fe și a Zn, iar precipitatul de sulfuri se dizolvă în acid azotic (1 : 1), se evaporă cu H_2SO_4 pentru a precipita Pb și în soluție, după separarea $PbSO_4$, se dozează Cu după una din metodele cunoscute.

Dozarea fierului și a zincului. Filtratul rămas după îndepărtarea sulfurilor de plumb și de cupru, se evaporă la volum mic pentru a îndepărta H_2S, se oxidează Fe^{2+} la Fe^{3+} cu apă de brom și se precipită $Fe(OH)_3$ cu exces mare de amoniac la cald. Pentru a separa tot zincul, precipitatul de $Fe(OH)_3$ se dizolvă și se precipită din nou cu amoniac, la fierbere. $Fe(OH)_3$ se calcinează la Fe_2O_3. Cele două soluții filtrate colectate se evaporă la uscare, se îndepărtează sărurile de amoniu și se dozează zincul printr-o metodă cunoscută.

---

[1] Pentru analiza sulfurilor minerale v. și STAS 1269—1950.

Dozarea sulfului. Într-o altă probă de 100 ml din balonul cotat se reduce fierul cu 2 ml dintr-o soluție de clorhidrat de hidroxilamină 10 %, se diluează cu apă la 300—400 ml și se precipită SO_4^{2-} ca $BaSO_4$.

Sulful se mai poate doza prin prăjirea minereului și prinderea gazelor SO_2 și SO_3 într-o soluție de H_2O_2, unde se transformă în SO_4^{2-}.

Dozarea arsenului. 5 g pirită sau calcopirită se oxidează cu 20 ml acid azotic (1 : 1), se evaporă apoi cu 8 ml de H_2SO_4 concentrat pînă ce apar vapori albi denși, semn că s-a eliminat acidul azotic. Pentru a evita pierderile ce pot fi cauzate prin împroșcarea sulfului și a sulfatului feros separat, balonul în care se face dezagregarea se încălzește pînă la fierbere, rotindu-l mereu deasupra unei flăcări. Balonul se ține cu o clemă și conținutul se fierbe pînă ce dezagregarea este completă. După răcire se adaugă 5 ml apă, se răcește din nou și se montează aparatul de distilat arsen (fig. 103).

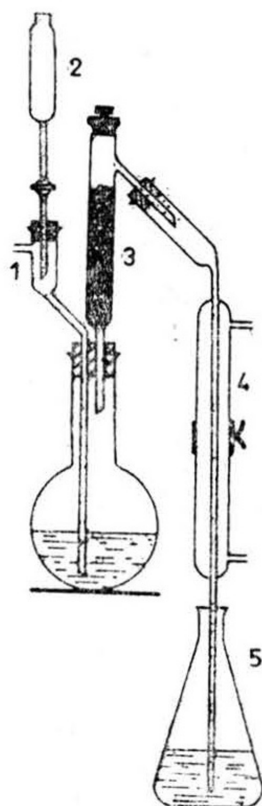


Fig.103. — Aparat pentru distilarea arsenului.

Substanța dezagregată și răcită se aduce cu HCl diluat într-un balon rotund de 150 ml cu gît lung și larg. Balonul se sprijină pe o placă de azbest în care s-a făcut o gaură cu diametrul de 6 cm. Azbestul este așezat pe un inel fixat la un stativ. Astfel montat, se evită supraîncălzirea pereților balonului. Gîtul balonului se astupă cu un dop de cauciuc (cauciuc fără antimoniu) prevăzut cu două găuri : prin una trece montura *1* prin care se introduce CO_2 și HCl din pîlnia *2*, iar prin a doua trece coloana de fracționare *3*, înaltă de 15 cm și plină cu cioburi de sticlă de eprubetă. În partea superioară, coloana de fracționare este astupată cu un dop șlefuit care „se unge" cu o picătură de HCl, pentru a închide bine. Sub acest dop, coloana se continuă cu un tub care se leagă cu un refrigerent Liebig *4*. Tubul interior al refrigerentului este prelungit mult la partea inferioară (măsurînd în total circa 50 cm) și se introduce într-un vas conic *5* de 600 ml care conține 100 ml apă.

La substanța de analizat se adaugă 1,5 g sulfat de hidrazină (pentru a reduce arsenul pentavalent la arsen trivalent), 25—50 ml HCl concentrat din pîlnie, o soluție de 1 g borax în 25 ml HCl concentrat (boraxul catalizează reducerea As^{5+} la As^{3+}) și la urmă iar HCl concentrat, pînă ce balonul se umple circa 2/3. Se introduce acum CO_2 cu un debit de 6—8 bule pe secundă și în același timp se încălzește cu o flacără mică luminoasă, menținîndu-se conținutul balonului în fierbere ușoară. Înainte de a intra în aparat, CO_2 barbotează printr-un vas spălător cu soluție de $CuSO_4$ și se curăță de H_2S pe care eventual l-ar conține.

Fierberea se efectuează astfel încît în interval de 45 min conținutul balonului să scadă cu circa 30 ml. Se adaugă acum încă 30 ml HCl concentrat și se distilă mai departe. Pentru a ne convinge că tot arsenul a trecut, se schimbă flaconul conic *5* și se repetă distilarea, după ce s-au adăugat 50 ml HCl concentrat. Distilatul obținut acum se diluează pînă la un volum de cinci ori mai mare, se adaugă 1 g KBr și o picătură de roșu de metil (sau metiloranj). Dacă indicatorul se decolorează cu o picătură dintr-o soluție de $KBrO_3$ 0,1 n atunci tot arsenul a distilat. În acest caz, As din distilatul prins în primul flacon conic se titrează cu o soluție de $KBrO_3$ 0,1 n, ca și antimoniul (v. p. 226).

Cînd în minereu nu se găsește decît As, ca în cazul piritelor, atunci nu este nevoie de coloana de fracționare *3*, iar în locul refrigerentului *4* se poate monta numai un simplu tub mai lung (refrigerent de aer).

XIV.5. Analiza minereurilor cu arsen, stibiu și staniu

În natură, As și Sb se găsesc ca elemente însoțitoare ale sulfurilor minerale, care uneori conțin și sulfură de staniu. Separarea lor se poate face pe cale de distilare fracționată cu ajutorul aceluiași aparat descris mai sus la dozarea arsenului din pirită. Minereul se dezagregă chiar în balonul de distilare : 5 g de minereu fin pulverizat se umezește cu cîteva picături de apă și se împrăștie pe fundul balonului printr-o mișcare de rotație. Se adaugă 15 ml acid azotic (98 %), agitîndu-se din cînd în cînd, pînă ce reacția încetează. După circa 10 min se încălzește și se îndepărtează oxizii de azot, apoi se evaporă cea mai mare parte din acidul azotic.

Reziduul încă umed se răcește, se adaugă 15 ml H_2SO_4 concentrat, se agită și se încălzește cu atenție pînă ce toată substanța de pe pereți se dizolvă. Se evaporă acidul sulfuric, încălzind cu altă flacără și gîtul balonului, pînă ce rămîn aproximativ 3 ml de acid sulfuric. După răcire se continuă ca în cazul arsenului.

Astfel, se pot dezagrega și sulfurile de As, Sb și Sn, obținute prin precipitarea cu H_2S dintr-un amestec (aliaj sau minereu).

Clorurile anhidre au punctele de fierbere următoare : $SnCl_4$ 114° ; $AsCl_3$ 130° ; $SbCl_3$ 223°. În soluție puternic clorhidrică, din cauza hidrolizei și a antrenării cu vapori de apă sau de acid, clorurile de arsen și de stibiu au puncte de fierbere mai joase : prima 108—110°, iar a doua în prezență de acid sulfuric, 115°. În distilatele separate, ambele elemente se pot doza bromometric (v. p. 226 u.).

În prezență de Sn, în soluție puternic clorhidrică, deoarece se formează acidul complex $H_2[SnCl_6]$, staniul devine volatil abia după ce a trecut tot arsenul. Dacă se adaugă acid fosforic concentrat în exces, sta-

niul este legat atît de puternic, încît nu mai trece nici la distilarea stibiului. Din soluția rămasă, staniul se poate distila dacă se adaugă acid bromhidric concentrat.

În prezență numai de As și de Sb, după distilarea As, soluția rămasă în balon se transvazează, se diluează pînă ce concentrația HCl este aproximativ 2—3 n și apoi se precipită Sb cu H_2S ca la p. 87 și 318. Se cîntărește ca Sb_2S_3. Se poate doza și sub formă de complex $[Cr\,en_3][SbS_4] \cdot 3H_2O$ după metoda Spacu și A. Pop (p. 357).

XIV. 6. Analiza fosfaților minerali

Fosforul se găsește în natură aproape numai sub formă de fosfați, mai ales ca fosforit $Ca_3(PO_4)_2$ și ca apatită $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F,Cl)_2$, mai rar ca fosfat feros, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ sau de aluminiu $3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 12H_2O$ și mult mai rar ca fosfați de elemente rare (La, Ce etc.), cum este monazitul. Legat organic, fosforul se găsește în corpul plantelor și al animalelor. Fosfații naturali anorganici constituie materia primă principală pentru industria îngrășămintelor cu fosfor, utilizate în agricultură.

Mineralele cu fosfor sînt adeseori amestecate cu argilă, silice, silicați și alte minerale. În cele ce urmează se va descrie efectuarea analizei unui minereu cu fosfor, de exemplu apatita.

a. *Determinarea umidității* se face ca la orice minereu după indicațiile date la p. 330 u.

b. *Reziduul insolubil.* Un gram de minereu uscat (după determinarea umidității) se introduce într-un pahar mic, se adaugă 6—7 ml acid clorhidric concentrat și 5—6 picături de acid azotic concentrat. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se evaporă pînă la consistență siropoasă. După aceasta, se spală sticla de ceas și pereții paharului cu 25—30 ml apă fierbinte. Se agită pînă ce sărurile solubile se dizolvă complet și se filtrează fierbinte pe un filtru cantitativ cu porozitate medie. Se spală precipitatul și paharul cu HCl (1 : 4) fierbinte, iar la urmă de 3—4 ori cu apă fierbinte. Filtrul cu precipitat se arde umed într-un creuzet de platină și se cîntărește.

c. *Dozarea SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2 și a manganului* se execută ca în cazul silicaților (v. p. 413 u.).

d. *Dozarea fosforului* se execută fie ca în cazul silicaților, fie în felul următor :

Într-o probă separată din soluția filtrată și introdusă într-un balon cotat după separarea Si, se adaugă o soluție de citrat de amoniu în cantitate suficientă (40 g acid citric dizolvat în puțină apă, apoi circa 50 ml amoniac, d = 0,92 și completat cu apă la 100 ml) ca să nu se formeze precipitat de hidroxizi (de Fe, Al etc.) și se precipită PO_4^{3-} cu mixtură de magneziu (v. p. 366).

e. *Dozarea calciului.* O probă de 5 g minereu se fierbe cu 20 ml HCl concentrat și cu cîteva picături de HNO_3 concentrat și se procedează mai departe ca la determinarea reziduului insolubil (v. mai sus). Soluția filtrată se introduce într-un balon cotat. La probe măsurate din această soluție se adaugă clorură ferică — aproximativ 1 g $FeCl_3$ pentru 0,25 g P_2O_5. Dacă se formează un precipitat se acidulează cu HCl agitînd pînă la dizolvarea lui. Apoi se procedează la dozarea calciului cu oxalat de amo-

niu, în mod obișnuit, gravimetric (v.p. 351), sau precipitatul de oxalat de calciu, spălat bine, se dizolvă în H_2SO_4 4n și se titrează la cald cu permanganat (v. p. 209).

f. *Dozarea metalelor alcaline* se face după metoda A.V. Babko și E.V. Romanisina (v. p. 418).

g. *Dozarea SO_4^{2-} și Cl^-.* O probă de minereu se topește cu carbonat de sodiu și topitura se dizolvă în apă, fără să se aciduleze. După dizolvare se adaugă numai atît acid azotic diluat, cît să se descompună carbonații. Soluția se introduce într-un balon cotat și în probe separate se dozează SO_4^{2-} cu $BaCl_2$ (v. p. 344) și Cl^- cu $AgNO_3$ (v. p. 364).

h. *Dozarea fluorului.* O probă de minereu se amestecă cu Na_2CO_3 în mod obișnuit în creuzet de platină și se încălzește ușor și cu atenție. După ce o parte din carbonat s-a topit, se acoperă cu un strat subțire de Na_2CO_3 pentru a evita volatilizarea fluorurii. Această operație se repetă de două ori, apoi se lasă să se topească bine pînă nu se mai degajă CO_2. După răcire se introduce creuzetul cu topitura într-un pahar cu apă și se lasă în repaus 12—24 ore. Cînd s-a desprins toată topitura de pe creuzet, se spală creuzetul cu apă, iar soluția din pahar se decantează printr-un filtru. Se mai adaugă de trei ori cîte 20—30 ml apă și se decantează de fiecare dată prin același filtru. Reziduul nedizolvat se trece într-un mojar de agat, se sfărîmă bine și se aduce din nou în pahar, repetîndu-se decantarea ca mai sus de 2—3 ori. La urmă se trece și reziduul pe filtru și se spală cu apă. Filtrul cu reziduu se aruncă.

În soluție se adaugă cîtiva mililitri de NaOH diluat, 1—2 g $Cd(OH)_2$ proaspăt preparat și se încălzește timp de 30 min. $Cd(OH)_2$ fixează ionii PO_4^{3-} și SiO_3^{2-}. După încălzire se filtrează și se spală cu apă rece, iar filtrul cu precipitat se aruncă.

Soluția filtrată se acidulează ușor cu acid acetic, se adaugă 2 g CH_3COONa și se încălzește pînă începe fierberea. Acum se precipită F^- cu o soluție fierbinte de $CaCl_2$ 5%, adăugată picătură cu picătură. Se lasă totul în repaus două ore și se filtrează. Precipitatul de pe filtru se spală cu apă rece pînă ce filtratul nu mai conține ioni Cl^- (proba cu $AgNO_3$). Filtrul cu precipitat se arde și se calcinează. Pentru îndepărtarea $CaCO_3$ ce eventual poate să fie prezent, se tratează precipitatul calcinat cu acid acetic și se trece totul într-un pahar. Soluția acetică se evaporă pînă la uscare, se reia cu apă și se filtrează spălîndu-se cu apă rece. CaF_2 rămîne pe filtru, acetatul de calciu trece în soluție. Filtrul cu precipitat se arde, se calcinează și se cîntărește CaF_2, din care se calculează F.

XIV. 7. Analiza silicaților

În general, silicații cuprind pe lîngă silice și elementele din grupa sulfurii de amoniu, alcalino-pămîntoase și alcaline (Al, Fe, Ti, Mn, Ca, Mg, Na, K, apoi P_2O_5 și CO_3), mai rar și în mai mică măsură Ba, Sr, Zr, Cr, Ni, Cu, V, Mo, Li, apoi S, Cl, F, B. Elementele din grupa H_2S se întîlnesc foarte rar în zgura de minereu sau în unele sticle. Unii silicați naturali conțin pînă la 20 de elemente, însă în cantități mai mari intră de obicei vreo 10 elemente. Se va da ca exemplu efectuarea analizei unui silicat care conține : SiO_2, Fe, Al, Ti, Mn, P_2O_5, Ca, Mg, Na și K, elemente care se găsesc, de exemplu, în feldspați.

a. *Umiditatea* se determină pe o cantitate de minereu fin pulverizat, la 110°. Apa totală fixată în constituția silicatului se obține prin calcinarea minereului pînă la roșu.

Pentru analiză se cîntărește 0,7— 1g minereu fin pulverizat și se dezagregă prin topire cu Na_2CO_3, procedînd așa cum s-a arătat în partea generală (p. 55).

b. *Dozarea SiO_2.* Capsula, în care s-a dizolvat în apă substanța dezagregată după topire, se acoperă cu o sticlă de ceas. Printre marginea sticlei și a capsulei se adaugă cu o pipetă, picătură cu picătură, 20 ml HCl concentrat. În acest timp se rotește ușor capsula pentru a agita soluția. Creuzetul și capacul lui, spălate cu apă, sînt tratate separat cu 20 ml HCl 2 n într-un pahar mic, pentru a dizolva cantitățile de topitură ce eventual sînt prinse pe pereți și nu s-au dizolvat în apă. După terminarea degajării de CO_2, se ridică sticla de ceas, se spală cu apă, ca și marginea capsulei de deasupra lichidului. Se adaugă acidul cu care s-a curățit creuzetul și capacul lui și se evaporă pe baia de apă. Dacă alături de floacoanele de acid silicic se observă și un reziduu pulverulent, atunci dezagregarea nu a fost completă și operația se reia de la început.

După ce conținutul capsulei s-a uscat, se umezește cu 5 ml HCl concentrat, se agită cu o vergea care se lasă în capsulă și se evaporă din nou pînă la uscare. După această a doua uscare și după răcire se umezește iarăși cu 5 ml HCl concentrat, se lasă să stea la rece 5—10 min, apoi se adaugă 100 ml apă fierbinte și se așază pe baie unde se ține aproximativ 10 min, pînă ce toate sărurile, afară de acidul silicic, se dizolvă. Acidul silicic se filtrează printr-un filtru de hîrtie (diametru 9 cm), se spală cu HCl 1 % fierbinte și la urmă se spală bine cu apă fierbinte. Pîlnia cu filtru se acoperă și se păstrează.

Soluția filtrată se aduce în aceeași capsulă, se evaporă pe baia de apă și cînd este complet uscată și nu se mai simte miros de HCl, capsula se introduce într-o etuvă, unde se menține la 110—115° timp de o oră. Reziduul astfel uscat se umezește cu 2—3 ml HCl concentrat, se lasă în repaus 5—10 min la temperatura obișnuită, apoi se reia cu 50 ml apă fierbinte și se filtrează printr-un filtru și mai mic, spălîndu-se ca mai sus. Acidul silicic aderent pe pereții capsulei se adună cu o bucățică de hîrtie de filtru cantitativă.

Cele două filtre cu acid silicic se pun într-un creuzet de platină cîntărit cu capac, se ard umede, apoi se acoperă și se calcinează la 1 000° pînă la greutate constantă. Astfel se obține SiO_2 brut, care conține mici cantități de Al, Fe, Ti și eventual $BaSO_4$.

Pentru determinarea exactă a SiO_2, silicea brută cîntărită se umezește cu atenție direct în creuzet, cu 1 ml de apă, se adaugă 2 picături H_2SO_4 concentrat și 5 ml HF 40 %. Se evaporă lichidul, întîi pe baia de apă, apoi pe o mică baie de aer, pînă ce începe să se observe degajarea fumului alb de acid sulfuric. Se răcește, se mai adaugă 1—2 ml HF și se evaporă din nou ca mai sus; apoi se îndepărtează H_2SO_4 și se calcinează scurt timp la roșu, ca să se descompună sulfații care eventual s-au format.

Scăderea în greutate corespunde bioxidului de siliciu pur. Silicea s-a volatilizat sub formă de SiF_4. Reziduul foarte mic este format mai rar din $BaSO_4$, mai adesea din oxizi de fier, aluminiu și titan, care se adaugă la suma oxizilor determinați ulterior, sau, mai bine, se dizolvă și soluția se adaugă la cele două filtrate colectate după separarea SiO_2.

Dizolvarea oxizilor din creuzetul de platină, după volatilizarea SiF_4, se efectuează prin topire cu Na_2CO_3 și puțin borax calcinat. După topire și răcire se reia cu apă, apoi cu HCl și soluția aceasta se adaugă la soluția principală.

c. *Dozarea Al_2O_3, Fe_2O_3 și TiO_2.* Cînd cantitatea de Mn prezentă este *mai mică decît 1%*, atunci cei trei oxizi se precipită cu amoniac la fierbere, procedînd cel mai bine după cum urmează :

În soluțiile reunite de la filtrarea SiO_2 și dizolvarea reziduului din creuzet, se dizolvă 3—4 g NH_4Cl și se încălzește pînă la fierbere. Apoi se îndepărtează flacăra și se lasă să curgă amoniac fără carbonat de amoniu dintr-o biuretă, agitînd soluția continuu, pînă ce hidroxizii de Fe^{3+}, Al^{3+} și Ti^{4+} formați nu se mai dizolvă. Din acest moment se adaugă un exces de 2—3 ml amoniac concentrat, se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și se încălzește din nou la fierbere. Se menține la fierbere un minut, apoi se filtrează repede. Paharul și precipitatul de pe filtru nu se spală, ci se face o reprecipitare, procedînd astfel : paharul gol care conține urme de precipitat aderent pe pereți se pune sub pîlnia pe care s-a făcut filtrarea. Cu ajutorul unei vergele subțiate potrivit, se sparge vîrful filtrului și cu ajutorul stropitorului se spală precipitatul care trece în pahar prin gaura făcută în filtru. După ce nu se mai observă nici o pată brună pe filtru, acesta se spală bine cu soluție diluată de acid clorhidric fierbinte și la urmă se spală iarăși cu apă fierbinte. După aceasta se adaugă în pahar 3 ml HCl concentrat, se agită, se dizolvă 3—4 g NH_4Cl, se încălzește la fierbere, se precipită cu amoniac fără carbonat de amoniu și se filtrează ca și prima dată.

Pentru minereurile cu un conținut mic de Ca și Mg, această a doua precipitare este suficientă. Pentru cele cu un conținut mare de Ca și Mg se repetă precipitarea și a treia oară. La sfîrșit, urmele de precipitat de pe pereții paharului se curăță cu o bucățică de hîrtie de filtru cantitativă sau se dizolvă în acid sulfuric diluat, așa cum se arată mai departe.

Soluțiile filtrate după întîia, a doua sau a treia precipitare se colectează pentru precipitarea calciului și a magneziului.

Manganul se va precipita în același timp, cîte puțin, o dată cu Al și Fe, apoi odată cu Ca și cel mai mult, circa 3/4 din manganul total, odată cu Mg.

Precipitatul de pe filtru care conține hidroxizii de Fe, Al și Ti se dizolvă în acid sulfuric diluat, încălzindu-se și menținîndu-se o jumătate de oră la fierbere, într-un pahar acoperit, în care timp tot $Al(OH)_3$ se dizolvă. $Fe(OH)_3$ se dizolvă mult mai repede. Soluția obținută astfel, se filtrează într-un balon cotat de 250 ml și se spală bine filtrul și pîlnia. Pe filtru poate rămîne Ti ca sare bazică care nu se dizolvă în acid sulfuric. Acesta se calcinează umed și se adaugă apoi la Ti determinat colorimetric.

După răcire, soluția din balonul cotat se aduce cu apă la semn și se amestecă. Din această soluție se iau : 100 ml pentru dozarea sumei $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$, după precipitare cu amoniac în mod obișnuit ; 100 ml pentru dozarea fierului total, titrimetric, după reducere la Fe^{2+} și 50 ml pentru dozarea titanului, colorimetric.

Pentru dozarea colorimetrică a titanului, la cei 50 ml soluție sulfurică se picură o soluție de H_2O_2 3 % pînă ce se observă că nu mai are loc o intensificare a culorii galbene rezultate.

Soluția etalon va conține 0,0002 g TiO_2 la 1 ml și ea se obține prin aducerea în soluție prin dezagregare cu Na_2CO_3 și borax, a TiO_2 pur. Com-

pararea soluţiilor colorate se poate face şi în cilindri gradaţi obişnuiţi de 300 ml.

Cînd silicatul conţine *mai mult de 1% Mn*, atunci separarea Al, Fe şi Ti se efectuează prin metoda cu acetat (v. p. 342). Filtratul de la SiO_2 şi soluţia reziduului din creuzet se neutralizează cu soluţie de NaOH pînă ce apare o uşoară tulbureală care se redizolvă cu o cantitate, strict necesară, de acid clorhidric. Acum se fierbe şi se efectuează precipitarea cu acetat. Această precipitare se repetă după dizolvarea primului precipitat în HCl. Astfel tot Mn, Ca şi Mg trec în soluţie. Precipitatul de pe filtru se dizolvă iarăşi în HCl şi se reprecipită de două ori cu amoniac în prezenţă de NH_4Cl. Pentru dozarea Fe, Al şi Ti, se procedează ca mai sus.

d. *Dozarea manganului*. Cele două filtre de la precipitarea cu acetat şi primul filtrat de la precipitarea cu amoniac se colectează într-un flacon conic mare (750 ml), în care se adaugă 3—4 g NH_4Cl solidă. După dizolvare se adaugă $(NH_4)_2S$ incoloră, fără carbonat, proaspăt preparată, pînă ce nu se mai observă o precipitare. Se umple flaconul conic cu apă, se astupă cu un dop şi se lasă în repaus 48 de ore. După acest timp, se filtrează sulfura de mangan printr-un filtru cu porii mici, se spală cu apă care conţine $(NH_4)_2S$ fără a se agita precipitatul. Se dizolvă precipitatul în HCl diluat şi fierbinte, se spală cu apă, se diluează la circa 300 ml, se adaugă NH_4Cl şi se precipită manganul cu fosfat de amoniu în modul cunoscut (p. 340).

În soluţia filtrată de sulfură de mangan se dozează Ca şi Mg.

Cînd în silicaţi se află mai puţin sau cel mult 1% Mn, dozarea acestuia se face colorimetric.

Cei 50 ml soluţie de minereu preparată cum se arată mai jos la dozarea P_2O_5 se tratează pentru fiecare 2 mg MnO cu cîte 10 ml soluţie de $AgNO_3$ 1% cu 2—3 g $(NH_4)_2S_2O_8$ sau $K_2S_2O_8$ şi se încălzeşte pe baia de apă, pînă ce culoarea violetă nu se mai intensifică. Se răceşte sub curent de apă şi apoi se transvazează într-un balon cotat de 100—500 ml (după conţinutul de Mn), care se umple cu apă distilată pînă la semn. Dacă se formează o tulbureală datorită $MnO(OH)_2$, aceasta înseamnă că a fost prea puţin $AgNO_3$. Se poate adăuga repede $AgNO_3$, dar de preferinţă se repetă operaţia de la început.

Pentru soluţia etalon, se dizolvă o cantitate cunoscută de $KMnO_4$, astfel ca să se obţină o soluţie care conţine circa 0,05 mg la 1 ml. Cu ajutorul unei biurete se lasă să curgă din soluţia etalon într-un balon cotat de aceeaşi mărime cu cel în care se află proba şi prin amestecare cu apă se obţine o soluţie cu o culoare puţin mai intensă decît proba. Apoi se face comparaţia la un colorimetru. Cînd proba conţine prea mult fier, atunci se adaugă şi la soluţia etalon $Fe(NO_3)_3$ cît este cuprins în soluţia de analizat.

e. *Dozarea calciului şi magneziului*, se face după metoda cunoscută (v. p. 338, 349, 351, 353).

f. *Dozarea acidului fosforic*. Se cîntăreşte 1 g de minereu pulverizat, se pune într-o capsulă mică de platină şi se adaugă 2—3 ml HNO_3 concentrat. După ce a încetat degajarea CO_2 care eventual se poate dezvolta, se toarnă în capsulă, pînă la 1/2 din înălţimea ei, HF 40%. Se amestecă cu o spatulă mică de platină, care se lasă în capsulă şi soluţia se evaporă pe baia de apă pînă la uscare. Dacă este necesar, această operaţie se repetă pînă ce tot minereul a fost dezagregat. La urmă, pentru a descompune silicofluorurile, se amestecă iarăşi cu puţină apă şi 2 ml HNO_3 concentrat şi se evaporă din nou pe baia de apă. Masa complet uscată se tratează cu apă la care se adaugă cîteva picături de acid azotic, pentru a uşura dizol-

varea azotaţilor bazici. Se transvazează într-un pahar, se fierbe puţin timp şi apoi se filtrează direct într-un balon de 100 ml. Filtrul se spală bine cu cîte puţină apă şi apoi se aruncă. Filtratul din balon, după răcire, se completează cu apă pînă la semn, se astupă cu dop şlefuit şi se agită bine conţinutul balonului.

Din această soluţie, 50 ml se întrebuinţează pentru dozarea manganului, colorimetric (v. mai sus), iar 50 ml pentru dozarea acidului fosforic.

Precipitarea acidului fosforic se face după metoda cu molibdat de amoniu (v. p. 403). Precipitatul se dizolvă şi se reprecipită din nou ca fosfomolibdat de amoniu sau ca fosfat de amoniu şi magneziu care se calcinează apoi la $Mg_2P_2O_7$.

g. *Dozarea metalelor alcaline* (L. Smith). O cantitate de 0,5—0,7 g minereu, pulverizat foarte fin, se amestecă bine într-un mojar de agat cu o cantitate aproximativ egală de NH_4Cl şi apoi cu circa 3 g $CaCO_3$ pur (pentru analiză, fără alcalii). Acest amestec se introduce într-un creuzet de platină în formă de deget, la fundul căruia s-a pus întîi $CaCO_3$, iar deasupra amestecului, un strat subţire de $CaCO_3$. Toate aceste operaţii se fac cu grijă, deasupra unei hîrtii lucioase, de culoare neagră, folosind o mică pensulă de păr, pentru a nu pierde nici un fir din amestec.

Creuzetul de platină, umplut pînă la 2/3 din înălţimea sa, se acoperă cu capacul respectiv şi se fixează într-o gaură făcută într-o placă groasă de azbest. În această gaură, creuzetul se introduce pînă la 3/4 din înălţimea sa. Placa de azbest se fixează vertical. Creuzetul, care se află într-o poziţie aproape orizontală, se încălzeşte cu o flacără mică 10—20 min, pînă ce se degajă tot amoniacul. Nu trebuie să se volatilizeze NH_4Cl. După aceasta, partea creuzetului cu amestec se încălzeşte de-a lungul lui cu o flacără puternică alungită (la becul de gaz se montează un „fluture", vezi fig. 15 b) pînă la roşu (750°), timp de 45 min. Partea de sus a creuzetului, rămasă de cealaltă parte a plăcii de azbest, nu trebuie să se roşească, pentru ca să nu se volatilizeze clorurile alcaline.

După răcire, conţinutul creuzetului în formă de deget, de obicei se scoate cu uşurinţă, prin ciocăniri încete. Creuzetul, capacul şi masa scoasă din creuzet se pun toate la un loc într-o capsulă de porţelan, se tratează cu 100 ml apă fierbinte şi se lasă peste noapte. Părţile mai mari din masa de dezagregare se sparg cu atenţie cu un pistil mic, sau cu o vergea groasă. A doua zi se decantează pe un filtru, se adaugă încă 50 ml apă fierbinte peste partea nedizolvată din capsulă, se adună totul pe filtru şi se spală bine cu apă fierbinte.

În reziduul rămas pe filtru, tratat la cald cu HCl, nu trebuie să se mai observe pulbere de mineral. Dacă totuşi se observă, atunci dezagregarea nu a fost completă şi operaţia se repetă de la început.

La încălzirea amestecului de NH_4Cl şi $CaCO_3$ cu minereu, se formează întîi $CaCl_2$; prin încălzire mai puternică rezultă apoi şi CaO, care fiind puternic bazic se uneşte cu silicea şi formează silicat de calciu insolubil în apă, în timp ce oxizii Fe_2O_3, Al_2O_3 şi MgO, mai puţin bazici, rămîn netransformaţi. Oxizii alcalini fiind puternic bazici trec sub formă de cloruri. În consecinţă, cînd masa calcinată se tratează cu apă, se dizolvă numai clorurile alcaline, clorura de calciu şi puţin $Ca(OH)_2$.

Soluţia filtrată se tratează cu 5—10 ml amoniac concentrat şi cu 2 g $(NH_4)_2CO_3$ dizolvat în puţină apă. Se încălzeşte, se filtrează $CaCO_3$ format şi se spală cu apă fierbinte. Filtratul se prinde într-o capsulă de porţelan sau de platină şi se evaporă pe baia de apă, pînă la uscare. Apoi se încălzeşte

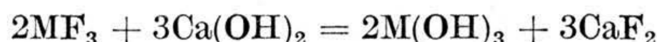
capsula direct cu flacăra, dar cu atenție, pînă ce se volatilizează cea mai mare parte din sărurile de amoniu. Nu trebuie încălzit pînă la roșu ca să nu se volatilizeze clorurile alcaline. Pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu, trebuie să se observe și amănuntele descrise la p. 335 la dozarea metalelor alcaline sub formă de cloruri.

Sărurile rămase se dizolvă în 5 ml apă, se adaugă cîteva picături de amoniac și oxalat de amoniu și se lasă peste noapte pentru a se precipita și urmele de calciu ce au rămas. A doua zi se filtrează pe un filtru cît mai mic, direct într-un creuzet de platină cîntărit (sau capsulă mică de platină), se evaporă soluția și se încălzește reziduul pentru a se îndepărta sărurile de amoniu. După răcire se cîntăresc clorurile și se dozează elementele alcaline după procedeele indicate, direct sau indirect, așa cum s-a arătat la p. 335.

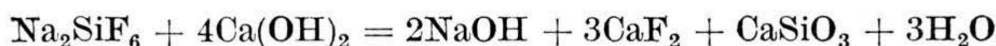
h. *Dozarea metalelor alcaline din silicați, după A. V. Babko și E. H. Romanisina.* O cantitate de 0,5—1 g minereu fin pulverizat se umezește cu apă, se adaugă 10 ml acid fluorhidric și se evaporă pînă la uscare, într-o capsulă de platină. În reziduu se obțin fluoruri și fluosilicați (AlF_3, CaF_2, Na_2SiF_6 etc.).

Reziduul se dizolvă în 25 ml apă fierbinte la care se adaugă și o picătură de fenolftaleină. Apoi se adaugă CaO, proaspăt calcinat, pînă ce soluția se colorează în roșu și se adaugă încă 0,5 g CaO. În total se adaugă circa 1,5 g CaO la 1 g minereu. Se acoperă capsula cu o sticlă de ceas și se ține pe baia de apă în fierbere timp de o oră, agitîndu-se periodic. După ce s-a adăugat CaO, se trece totul într-o capsulă de porțelan și se continuă încălzirea pe baia de apă.

$Ca(OH)_2$, format la tratarea CaO cu apă, reacționează cu fluorurile și fluosilicații după cum urmează :



$$2MF_3 + 3Ca(OH)_2 = 2M(OH)_3 + 3CaF_2$$



$$Na_2SiF_6 + 4Ca(OH)_2 = 2NaOH + 3CaF_2 + CaSiO_3 + 3H_2O$$

Precipită astfel hidroxizii metalelor grele și de Mg, fluorura și silicatul de calciu, $CaCO_3$ care se află în CaO și trec în soluție hidroxizii de sodiu și potasiu, alături de $Ca(OH)_2$.

După ce a stat pe baia de apă, precipitatul se filtrează și se spală pe filtru cu apă de var fierbinte.

În soluție se trece un curent de CO_2 timp de 5—10 min, apoi se încălzește la fierbere 5—10 min. Dacă la spălare se formează în soluție un precipitat de $CaCO_3$, acesta nu împiedică continuarea dozării. Prin acțiunea CO_2 se formează și mai mult $CaCO_3$, care în parte se poate dizolva ca bicarbonat de calciu. De aceea, se fierbe pentru a îndepărta excesul de CO_2 și a transforma bicarbonatul de calciu, solubil, în carbonat insolubil. Se filtrează $CaCO_3$ și se spală cu apă. În filtrat, elementele alcaline sînt conținute acum sub formă de Na_2CO_3, K_2CO_3 etc.

Din această soluție se determină metalele alcaline, după metodele următoare :

— la soluția răcită se adaugă metiloranj și se titrează suma $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ cu HCl 0,1 n ;

— se acidulează cu HCl, se evaporă la uscare, se calcinează ușor și se cîntărește suma clorurilor alcaline ;

— potasiul se dozează separat, ca $KClO_4$.

Durata analizei este de o zi. Această metodă este preferabilă, fiind mai rapidă și mai puțin dificilă decît metoda precedentă.

XV. Analiza apelor naturale[1]

Compoziţia unei ape naturale depinde de terenul prin care trece. Din acest punct de vedere se disting ape puternic mineralizate şi ape care conţin puţine săruri în soluţie. Dintre acestea din urmă, unele pot fi întrebuinţate direct ca ape potabile, cum sînt în general apele subterane, iar altele, cum ar fi apele de suprafaţă, rîuri sau lacuri, sînt supuse întîi unui tratament fizic şi chimic pentru a fi purificate de anumiţi componenţi nocivi şi pentru a fi sterilizate în vederea întrebuinţării.

Avînd în vedere răspîndirea calciului şi a magneziului, sărurile acestor elemente se vor găsi aproape predominant, făcînd parte din compoziţia apelor de orice origine ar fi ele, cu excepţia apelor sărate, în care predomină sărurile alcaline şi mai ales clorura de sodiu.

Sărurile de Ca şi de Mg constituie duritatea apelor, care interesează în mod deosebit pentru apele folosite în industrie, fie ca ape de cazan, fie în ciclul fabricării diferitelor produse industriale sau alimentare.

Se indică mai jos condiţiile cerute pentru ca o apă să fie potabilă, apoi se redă mersul general al analizei unei ape naturale.

În funcţie de scopul pentru care se foloseşte apa, se fac determinările calitative sau cantitative necesare.

De exemplu, pentru apele industriale se determină „duritatea", valoarea acesteia servind ca o indicaţie pentru alegerea celor mai potrivite mijloace de îmbunătăţire a calităţii apei.

Apele potabile se vor cerceta mai ales din punct de vedere bacteriologic, examen pe care de obicei nu-l fac chimiştii şi asupra căruia nici nu se va stărui în cele ce urmează.

Ca o apă să fie bună de băut trebuie să îndeplinească următoarele condiţii, conform STAS 1342—1950 : să fie limpede, incoloră, fără miros sau gust deosebit, temperatura ei să fie cuprinsă între 7 şi 15° şi să nu varieze prea mult în timpul anului, pH-ul apei să fie cuprins între 7 şi 8, să nu conţină materii străine în suspensie, mai ales să nu conţină germeni patogeni şi, în sfîrşit, să conţină aer şi CO_2 în soluţie. *Substanţele solvite, raportate la un litru de apă*, să nu depăşească următoarele limite : reziduul fix la 105°, 100—500 mg ; duritatea totală 5—20 grade ; duritatea permanentă, maximum 12 grade ; cloruri exprimate în Cl, 20 mg ; sulfaţi 60 mg SO_4 ; CaO 50—200 mg ; MgO 40 mg ; Fe 0,2 mg ; Al 3 mg ; Mn 0,1 mg ; Na+K 10 mg ; SiO_2 30 mg ; oxigen din aerul dizolvat, minimum 8,577 mg sau 6 cm^3 ; CO_2 maximum 8 mg ; azotaţi maximum 5 mg Na_2O_5. Pentru

---

[1] Pentru analiza apelor naturale potabile v. STAS-urile : 3002—1952, 3026—1952, 3048—1952, 3060—1952, 3086—1952, 3223—1952, 3224—1952, 3225—1952, 3263—1952, 3264—1952, 3265—1952, 3638—1952, 3662—1953.

oxidarea substanțelor organice să nu se consume mai mult de 3—10 mg $KMnO_4$ la litru.

Apa să nu conțină: azotiți, H_2S sau sulfuri, săruri metalice precipitabile cu H_2S sau cu $(NH_4)_2S$, cu excepția micilor cantități de Fe, Al și Mn arătate mai sus; să nu conțină nici NH_3 sau fosfați care pot proveni prin contaminarea apei cu substanțe organice în putrefacție și nici metan.

O foarte mare importanță are modul de luare a probei de apă, în scopul efectuării analizei chimice. Probele se iau în flacoane de sticlă incoloră, bine curățite și spălate cu apă distilată, apoi uscate. La luarea probelor, se clătesc flacoanele de 2—3 ori cu apa supusă analizei, se umple flaconul complet cu apa de probă și se varsă 15—20 ml. Flacoanele să fie prevăzute cu dopuri șlefuite de sticlă, sau în lipsa lor se vor astupa cu dopuri de plută noi, înfundîndu-le cît mai bine. Pentru transport la distanță mai mare se leagă pînză peste dop și se ceruiește.

Pentru o analiză științifică se fac o serie de probe chiar la fața locului. În general, la luarea probei este necesar să se indice următoarele date: locul, natura și orientarea sursei, înfățișarea geografică și structura geologică a regiunii în care se află sursa; data luării probei și debitul sursei; temperatura aerului și a apei; presiunea atmosferică și starea higrometrică a locului în timpul luării probei și înainte cu circa 10 zile (ploios, secetos, mediu). Urmează o serie de determinări fizice și chimice, dintre care unele trebuie făcute numai la sursă, altele se pot face și în laborator, iar altele numai la laborator.

Claritatea apei: se privește apa în zare, într-un flacon de sticlă incoloră. Gradele obișnuite de claritate sînt: clară, slab opalescentă, puțin tulbure, tulbure și foarte tulbure. Determinarea se face la sursă.

Transparența apei se determină în laborator cu un aparat numit „turbidimetru", cu ajutorul căruia se determină grosimea stratului de apă prin care se poate citi o foaie tipărită cu caractere tipografice de mărime obișnuită.

Culoarea apei se determină în laborator, comparînd culoarea apei de analizat, cu aceea a unei soluții de caramel, sau mai bine cu o soluție etalon obținută prin dizolvarea a 1,245 g $K_2[PtCl_6]$, 1 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ și 100 ml HCl concentrat, completat cu apă distilată pînă la 1 l (balon cotat). Soluția obținută astfel conține 500 mg Pt la litru și se consideră cu gradul de culoare 500. Pentru comparație se fac diferite diluări. Gradele de culoare ale apei se vor da după numărul de mg de Pt cuprinse în litrul de soluție cu care s-a obținut identitatea de culoare. Comparația se face în tuburi Nessler.

Cînd apa este tulbure, gradul de culoare se va determina numai după filtrare. Se va menționa și culoarea floculației (tulburelii) sedimentate în sticlă. Cantitatea de suspensii în apă se va determina în laborator, filtrînd un litru de apă printr-un creuzet filtrant, care se va usca la 110°.

Mirosul și gustul apei la rece se determină la sursă. Pentru determinarea mirosului, se umple pe jumătate sticla, se astupă, se agită bine circa 1 min, se destupă și se miroase.

Mirosul apei la cald se determină în laborator, după ce se încălzește apa într-un pahar acoperit cu o sticlă de ceas. Cînd abia se mai poate apuca paharul cu mîna, se ridică sticla de ceas și se miroase vaporii ce se degajă.

Se vor menționa pentru miros și gust calificative prin asemănare, de exemplu miros plăcut aromatic, miros respingător a H_2S, miros de iarbă etc.; ca intensitate, se vor da gradațiile următoare: nici un miros (gradul 0)

foarte fin (1), fin (2), cînd mirosul sau gustul se simte numai dacă se atrage atenția asupra lui; miros distinct (3), tare (4) și foarte tare (5).

a. *Densitatea și conductibilitatea electrică* la 20° se determină în laborator.

Reacția apei se face la sursă, la rece și apoi la cald, întrebuințînd mai mulți indicatori: turnesol, fenolftaleină, metiloranj, acid rozalic, indicator universal etc.

Cînd o apă la rece rămîne incoloră față de fenolftaleină și se roșește la cald, acea apă conține bicarbonați în soluție. Cu indicatorul universal se poate determina chiar pH-ul apei. Determinarea pH-ului se poate face în laborator prin metoda colorimetrică (v. p. 305) sau electrometrică (v. p. 289).

b. *Determinarea alcalinității apei* se poate face după cum urmează:

— Se titrează 100 ml apă cu o soluție 0,1 n HCl sau H_2SO_4, întîi la rece și apoi la cald, în prezență de metiloranj. Alcalinitatea se exprimă prin numărul de ml soluție 0,1 n de acid folosit pentru 1 l apă. Se determină alcalinitatea și față de fenolftaleină, titrînd 100 ml apă cu HCl, 0,1 n pînă la decolorarea indicatorului.

În cazul *apelor sulfuroase* se determină întîi *alcalinitatea directă sau totală*. La 100 ml de apă se adaugă 10—20 ml soluție H_2SO_4 0,1 n, se fierbe și se retitrează excesul de H_2SO_4 cu soluție de NaOH 0,1 n. Indicator: fenolftaleină sau metiloranj. Apoi se determină *alcalinitatea datorită carbonaților*. La 100 ml de apă se adaugă soluție de $BaCl_2$ și se titrează la rece cu soluție de HCl 0,1 n în prezență de fenolftaleină. Aceasta este *alcalinitatea datorită sulfurilor*. Diferența dintre alcalinitatea totală și alcalinitatea sulfurilor este *alcalinitatea corespunzătoare carbonaților*.

c. *Determinarea durității apei* se face după metodele descrise la volumetrie; duritatea se exprimă în grade (v. p. 183 u.).

Duritatea totală reprezintă suma *durității temporare*, numită și alcalinitate sau duritate datorită bicarbonaților de calciu și de magneziu și a *durității permanente*, datorită mai ales sulfaților, clorurilor, azotaților, fosfaților și silicaților de calciu și de magneziu.

d. *Determinarea substanțelor organice* se efectuează în soluție acidă sau în soluție alcalină.

— *În soluție acidă*: 100 ml apă se tratează cu 10 ml H_2SO_4 25% (în volume) și cu 10 ml $KMnO_4$ 0,01 n; se agită și se încălzește pe baia de apă timp de 30 min. După acest timp se adaugă 10 ml acid oxalic 0,01 n (sau $FeSO_4$ 0,01 n sau $Na_2C_2O_4$ 0,01 n) și la urmă se retitrează excesul de acid oxalic cu $KMnO_4$ 0,01 n.

— *În soluție alcalină*: ca și mai sus, însă în loc de H_2SO_4 25% se adaugă 3 ml $NaHCO_3$ 10% (sau 0,5 ml NaOH 30%). După încălzire, se adaugă întîi 10 ml $KMnO_4$ 0,01 n și se fierbe 10 min, după care se adaugă 5 ml H_2SO_4 25%, apoi acid oxalic etc.

În cazul *apelor sulfuroase* se separă întîi, din proba de apă proaspăt luată, compușii sulfurați, cu o soluție de $Cd(NO_3)_2$. Se va mai ține seamă că $KMnO_4$ este consumat și de ionii feroși, de acidul azotos, H_2S etc.

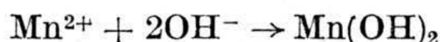
Se vor face determinări pe apa proaspătă ca atare și altele pe apa care a fost întîi fiartă. Prin fierbere se îndepărtează oxigenul dizolvat în apă, H_2S etc. Rezultatele se exprimă în mg $KMnO_4$ consumat de 1 l de apă.

e. *Determinarea oxigenului solvit în apă* se face mai ales în cazul apelor potabile. Pentru această determinare se iau probe de apă în flacoane de sticlă incoloră, cu dop șlefuit, de capacitate exact măsurată,

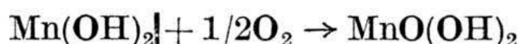
cuprinsă între 250—300 ml. Se fac determinări imediat, la sursă și după 48 ore.

Pentru determinare se introduc pînă la fundul flaconului plin cu apă cu o pipetă gradată, 3 ml soluție NaOH care conține KI (50 % NaOH + 10 % KI). Apoi cu altă pipetă se introduc la fundul aceluiași flacon 3 ml de soluție de $MnCl_2$ 40 %. În timpul acestor operații se vor scurge peste gîtul flaconului 6 ml apă, înlocuiți de cei 6 ml de soluție introdusă în flacon. Se astupă flaconul cu dopul lui, se rotește și se răstoarnă flaconul (fără a se agita puternic) pînă ce se omogenizează conținutul. Se lasă ca precipitatul rezultat să se depună complet și numai după aceea se introduc cu o pipetă, pînă la fundul flaconului, 5—7 ml HCl. Excesul de apă se prelinge în afară, se astupă flaconul și se agită bine pînă ce precipitatul se dizolvă complet. Se transvazează soluția colorată în brun, din cauza iodului pus în libertate, într-un pahar și se titrează în mod obișnuit cu o soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,01 n.

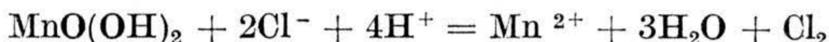
Reacțiile care au loc sînt următoarele : clorura manganoasă reacționează cu NaOH și dă hidroxid de mangan, care fixează oxigenul dizolvat în apă și dă acid manganos. Acidul manganos reacționează cu HCl și pune clorul în libertate, care la rîndul lui, scoate iodul din KI :



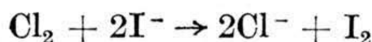
$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2$$



$$Mn(OH)_2 + 1/2O_2 \rightarrow MnO(OH)_2$$



$$MnO(OH)_2 + 2Cl^- + 4H^+ = Mn^{2+} + 3H_2O + Cl_2$$



$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$$

Rezultatele se exprimă în mg de oxigen la litru de apă, ținînd seama că la doi atomi de iod corespunde 1 atom de oxigen fixat de hidroxidul manganos.

Diferența dintre cantitatea de oxigen care se poate dizolva într-un litru de apă curată la temperatură măsurată în momentul recoltării apei de analizat [cifrele se găsesc în diferite tabele (v. de exemplu „Manualul inginerului chimist", vol. I, II etc.)] și cantitatea de oxigen conținut de fapt în soluție și determinat prin metoda de mai sus, se numește *deficitul în oxigen* al apei analizate.

Diferența dintre cantitatea de oxigen dizolvat într-un litru de apă și determinată imediat după recoltarea probei și cantitatea de oxigen rămasă dizolvată într-un litru de apă după ce a fost păstrată la întuneric și la temperatura obișnuită timp de 24 sau 48 de ore, se numește *consumul apei în oxigen*.

f. *Determinarea CO_2 liber și semilegat dintr-o apă* se poate face prin mai multe metode.

— Din alcalinitatea față de fenolftaleină (= p ml HCl 0,1 n) și alcalinitatea față de metiloranj (= *m* ml HCl 0,1 n) se poate calcula conținutul carbonaților, bicarbonaților și hidroxizilor liberi, cu ajutorul tabelei :

Datele titrării	Hidroxid	Carbonat	Bicarbonat
$p = 0$	0	0	m
$p < m/2$	0	$2p$	$m-2p$
$p = m/2$	0	$2p$	0
$p > m/2$	$2p-m$	$2(m-p)$	0
$p = m$	m	0	0

Echivalenții se pot calcula astfel:

CO_2 legat (din carbonat)

ml HCl 0,1 n × 22 = mg CO_2/l

Carbonat: ml HCl 0,1 n × 30 = mg CO_3^{2-}/l

Bicarbonat: ml HCl 0,1 n × 61 = mg HCO_3^-/l

Se consideră numărul de ml de HCl corespunzător tabelei.

— *H_2CO_3 total.* Într-o sticlă cu un volum cunoscut precis, se introduc 10 ml dintr-o soluție de *clorură de bariu amoniacală*, se umple cu apa de analizat pînă la dop sau pînă la semn, se astupă, se agită și pentru a se determina Ba fixat sub formă de $BaCO_3$, se aduce în laborator, se filtrează, se dizolvă în HCl, iarăși se filtrează de $BaSO_4$ ce eventual s-a format cu sulfații din apă și în această soluție filtrată se determină Ba fixat de CO_3^{2-} sub formă de $BaSO_4$.

Soluția de bariu amoniacală se prepară astfel: o soluție saturată de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ se amestecă cu o soluție de amoniac concentrat, în volume egale. Dacă se formează o tulbureală, se lasă să se depună, se decantează și se păstrează ferită de aer.

— CO_3^{2-} *semilegat* se determină în laborator pe reziduul la 180°C.

— CO_2 *liber* se determină la sursă. Soluțiile necesare sînt: 1) Soluție de carbonat de sodiu. Se dizolvă 1,2045 g Na_2CO_3 (uscat la 160—180°C) într-un litru de apă distilată și fiartă în prealabil. În această soluție 1 ml = 0,5 mg CO_2. 2) Indicator: fenolftaleină 1 % în alcool. 3) O soluție de sare Seignette 33 % în apă. Față de fenolftaleină, această soluție trebuie să fie neutră.

Pentru determinare, se umple o găleată de mai multe ori cu apa de cercetat, sau numai se spală bine. Apoi se umple sticla în care se face determinarea pînă la semn, prin sifonare cu un tub de cauciuc din mijlocul găleții cu apă. Este recomandabil ca sticla să aibă dop șlefuit, pentru a se evita, pe cît posibil, pierderea de CO_2. Pentru 100 ml apă se adaugă 20—25 picături din soluția de sare Seignette și apoi 2—3 picături din soluția de fenolftaleină. După aceasta se astupă sticla și, printr-o mișcare de rotație înceată, se amestecă apa cu soluțiile adăugate. Acum se face titrarea cu soluția de Na_2CO_3 (dintr-o biuretă). După fiecare adaos se astupă, spre a evita pierderile de CO_2 și se agită ușor prin rotire. Titrarea este terminată cînd soluția din flacon are o culoare roz, persistentă cel puțin 5 min.

Se face imediat o a doua determinare, cu aceeași cantitate de apă, cînd se adaugă deodată aproape toată cantitatea din soluția de Na_2CO_3 găsită în prima determinare și se continuă titrarea încet, pînă la sfîrșit. Fe, Mn și substanțele care cauzează duritatea apei, în cantitățile în care se găsesc în apele naturale, nu influențează determinarea de mai sus.

Rezultatele se exprimă în mg CO_2 la litrul de apă.

— *CO_2 agresiv* se determină numai în cazul cînd apa conține CO_2 liber. Această determinare este necesară în special pentru apele subterane care vin în contact cu fundațiile clădirilor sau ale podurilor etc. Determinarea se face astfel:

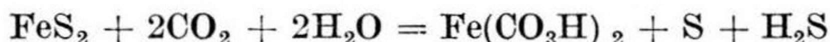
Într-un balon cotat de 250 ml se introduc 3 g marmură pulverizată (spălată cu apă distilată) și apoi se umple balonul cu apa de examinat,

ca și la determinarea CO_2 liber. Se lasă să stea trei zile, agitînd vasul din timp în timp. După trei zile se filtrează, aruncîndu-se primii mililitri ai filtratului cu care se clătesc pîlnia și paharul, Se măsoară 100 ml și se titrează cu HCl 0,1n în prezență de metiloranj. Astfel se determină și bicarbonatul de calciu rezultat prin reacția dintre marmură și bioxidul de carbon agresiv.

La luarea probei s-a făcut determinarea bicarbonaților, cu HCl 0,1 n și metiloranj (la galben-portocaliu), pe o probă de 100 ml apă netratată cu marmură.

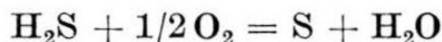
Diferența dintre numărul de ml HCl 0,1 n folosiți la proba cu marmură și la cea fără marmură, multiplicată cu 20 mg, dă cantitatea (în mg) de CO_2 agresiv la litrul de apă analizată.

g. *Cazul apelor sulfurate sau sulfuroase.* Apele din straturile adînci, pe lîngă o cantitate mai mare de fier, conțin foarte adesea și H_2S, care rezultă prin transformarea sulfurii, sub acțiunea acidului carbonic:



$$FeS_2 + 2CO_2 + 2H_2O = Fe(CO_3H)_2 + S + H_2S$$

În contact cu aerul, o astfel de apă pierde foarte repede mirosul caracteristic, deoarece H_2S reacționează cu oxigenul:



$$H_2S + 1/2\,O_2 = S + H_2O$$

Această transformare adesea este de natură biologică, datorită bacteriilor de sulf.

Cantitatea de H_2S liber dintr-o astfel de apă, sau de H_2S combinat — dintr-o apă alcalină — depinde de cantitatea de CO_2 liber. Dacă o apă sulfurată nu conține bicarbonați alcalini, atunci se poate considera că H_2S este în soluție. După natura celorlalți componenți ai apei se disting:

— *Ape sulfurate calcice.* Aceste ape conțin inițial CaS și MgS alături de $CaCO_3$ și $MgCO_3$. De obicei sînt ape reci. Sulfurile de Ca și Mg provin din apele sulfurate ai căror componenți au fost reduși de unii agenți avizi de oxigen (materii organice, bacterii), formîndu-se simultan MS, MCO_3, H_2S și CO_2. Sulfura de calciu însă nu persistă mult timp, deoarece CO_2 o atacă, rezultînd $CaCO_3$ și H_2S, care rămîne dizolvat în apă. Astfel de ape se mai numesc și *ape sulfurate accidental* sau *ape sulfhidrice.*

— *Apele sulfurate sodice* sînt ape cu debit mare și în general calde (30—45° și chiar 75°). La început nu se simte miros de H_2S, dar după ce stă în contact cu aerul, apa începe să degaje un miros puternic de H_2S. Mecanismul formării H_2S este același, adică reducerea sulfaților în sulfuri sub acțiunea diferiților agenți avizi de oxigen. Și căldura, împreună cu bacteriile, descompune sulfatul de sodiu în monosulfuri, carbonați acizi și Na_2CO_3, componenți care predomină în aceste ape. Prin descompunerea monosulfurilor rezultă polisulfuri, cu sau fără degajare de H_2S. Sub acțiunea aerului, în unele cazuri rezultă sulfiți și hiposulfiți iar în alte cazuri se pune în libertate numai sulf coloidal, fenomen cunoscut sub numele popular de *albirea apei.* O apă sulfuroasă albită se limpezește complet după 12 ore, sau mai repede, prin încălzire sau sub influența unui oxidant chimic. Sulful coloidal, cînd dispare complet trecînd în sulfați, fără intervenția agenților chimici artificiali, dă naștere la așa-numitele *ape sulfuroase degenerate.*

Determinarea calitativă a H_2S se poate efectua prin diferite reacții. De exemplu, se fierbe apa de cercetat într-un balon și deasupra gurii balonului se ține o hîrtie de filtru umezită cu soluție de acetat de plumb.

Cu nitroprusiatul de sodiu ($Na_2[Fe(CN)_5NO]$ soluție 0,1 n proaspăt preparată), dacă apa conține H_2S liber, nu se obține imediat nici o colorație, dar se formează, după oarecare timp, o tulbureală lăptoasă, ce devine albastră-verzuie, datorită unui amestec de albastru de Prusia, sulf și ferocianură de sodiu. Dacă se adaugă întîi o picătură de NaOH concentrat și apoi reactivul nitroprusic, rezultă imediat *o culoare purpurie*, ce trece în *violet albastru* și la urmă în *galben*, cu atît mai repede, cu cît apa este mai caldă.

Dacă apa conține *sulfuri alcaline*, culoarea purpurie apare imediat fără adaos de NaOH și nu se formează depozit de sulf, lichidul fiind net colorat.

Dacă apa conține *în același timp H_2S liber și sulfuri alcaline*, reactivul dă *o colorație albastră-violet* cu depozit de sulf. În acest caz se îndepărtează întîi prin fierbere, sau prin trecerea unui curent de hidrogen curat H_2S liber și apoi se face reacția pentru sulfuri.

Dacă *apa conține și hiposulfiți*, ea se desulfurează întîi prin agitare cu $PbCO_3$ solid, uscat. După decantare sau filtrare, apa decolorează puțin iodul și dă un precipitat negru cu $AgNO_3$.

Determinarea cantitativă a H_2S liber se face cu soluție de iod: la 100 ml apă sau mai puțin (după cantitatea de H_2S), se adaugă un volum măsurat de soluție de iod 0,01 n și 2 g KI, se agită bine și apoi se retitrează excesul de iod cu o soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,01 n. Rezultatul se exprimă în g sau în mg H_2S la litrul de apă.

Sulfurile alcaline se determină pe apă proaspătă și tot așa pe alte probe, după ce se fierbe apa pentru a se îndepărta H_2S liber. În acest din urmă caz, soluția de iod se adaugă după ce apa s-a răcit la temperatura obișnuită.

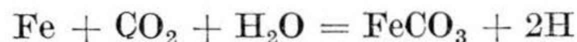
Reacțiile calitative, ca și determinările cantitative, se fac pe cît este posibil la sursă. Dacă aceasta nu este posibil, atunci se colectează apa în flacoane negre sau brune închis, ferindu-le de lumină și de aer.

Pentru *determinarea sulfului total*, la un volum de apă bine măsurat se adaugă în momentul colectării un volum măsurat de apă de brom, iar în laborator se precipită SO_4^{2-} format ca $BaSO_4$.

Pentru fixarea H_2S, la probele colectate la sursă se adaugă imediat o soluție concentrată de NaOH și apoi se determină sulful ca sulfură, în laborator, cu soluție de iod. Conținutul în H_2S liber și semicombinat ca HS^-, în același timp cu HCO_3^- și CO_2 liber, se poate deduce și prin calcul.

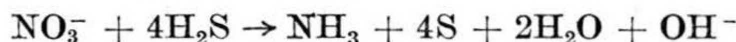
h. *Determinarea amoniacului.* Prezența amoniacului liber sau sub formă de săruri de amoniu în apele de suprafață și mai ales în acelea din vecinătatea locuințelor omenești, grajdurilor etc., se explică prin infectare directă sau prin descompunerea substanțelor organice albuminoide.

Prezența amoniacului în apele de adîncime se explică astfel. Apa de infiltrare dizolvă o parte din azotații și azotiții conținuți în straturile de pămînt pe care le străbate. Apa, avînd în soluție și CO_2, acționează asupra FeS_2, dînc naștere la H_2S și asupra fierului metalic, punînd în libertate hidrogen în stare născîndă:

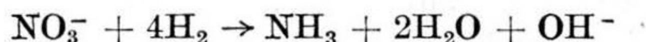


$$Fe + CO_2 + H_2O = FeCO_3 + 2H$$

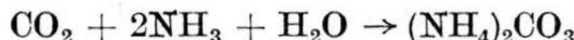
Carbonatul trece apoi în bicarbonat, iar H_2S și hidrogenul acționează reducător asupra azotaților cu degajare de amoniac :



$$NO_3^- + 4H_2S \rightarrow NH_3 + 4S + 2H_2O + OH^-$$



$$NO_3^- + 4H_2 \rightarrow NH_3 + 2H_2O + OH^-$$



$$CO_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$

Pentru determinarea calitativă, ca și pentru *dozarea colorimetrică a ionului de amoniu* sau a amoniacului, se întrebuințează *reactivul Nessler*.

Cînd se face reacția calitativă, pentru a împiedica depunerea hidroxizilor și a carbonaților de Fe, Ca, Mg etc., deoarece reactivul Nessler $K_2[HgI_4]$ este în soluție puternic alacalină, se adaugă întîi în apa de cercetat 1—2 ml soluție de sare Seignette (33 %) și apoi reactivul.

În cazul apelor care conțin H_2S și sulfuri, acestea se îndepărtează din apă cu o soluție de $(CH_3COO)_2Zn$ sau de $Cd(NO_3)_2$ și, după depunerea precipitatului de sulfuri, se adaugă soluția de sare Seignette, iar la urmă reactivul Nessler.

Pentru *dozarea cantitativă* se separă prin distilare amoniacul rezultat din descompunerea sărurilor de amoniu. În distilat se dozează colorimetric NH_4^+, folosind ca etalon o soluție de NH_4Cl, care conține într-un ml 0,01 mg azot amoniacal.

Se supune distilării 500 ml din apa de analizat, după ce s-au adăugat 5 ml dintr-o soluție saturată de Na_2CO_3. Se prind aproape 200 ml de distilat într-un balon cotat, se umple pînă la semn cu apă distilată, se agită bine și apoi se trece la dozarea colorimetrică.

Cînd apa conține substanțe organice, se dozează și așa-zisul *amoniac albuminoid*, înțelegîndu-se prin aceasta amoniacul rezultat din descompunerea oxidativă a substanțelor organice cu azot. Pentru determinare, la apa care a rămas în balon după distilarea celor 200 ml apă, se adaugă cu o pipetă 50 ml dintr-o soluție alcalină de $KMnO_4$ (8 g $KMnO_4$ + 150 g NaOH la 1 l de soluție), se distilă alți aproape 200 ml de apă și se procedează ca mai sus.

Rezultatele se exprimă în mg NH_3 (sau N-amoniacal) și în mg NH_3 (sau N-amoniacal albuminoid) la litru.

i. *Determinarea azotiților din ape.* Atît identificarea, cît și dozarea azotiților se fac cu ajutorul reacțiilor de culoare.

— *Acidul sulfanilic* (0,8 g acid sulfanilic pur în 100 ml acid acetic 30 %) și *α-naftil-amina* (0,5 g α-naftil-amină în 100 ml acid acetic 30 %), amestecate în părți egale, dau o colorație roză cu apa care conține azotiți. La 50 ml apă de analizat se adaugă 1 ml acid sulfanilic și, după 2 min, 1 ml din soluția de α-naftilamină. Compararea colorimetrică se face cu o soluție etalon de $NaNO_2$ pur, care conține la 1 ml, 0,0005 mg azot nitros.

— *Determinarea* NO_2^- *cu* ZnI_2 *și amidon.* Într-un flacon de reactiv se toarnă pînă la 3/4 din conținut apă de cercetat. Se adaugă 3—5 picături de H_3PO_4 25 % și apoi 10—12 picături dintr-o soluție de iodură de zinc amidonată și se așteaptă, pînă la 10 min, apariția *unei colorații albastre.* Flaconul în care se face amestecul se ferește de lumina solară.

L. W. Winkler a dat următoarea normă de dozare cantitativă, după timpul care se scurge pînă la apariția culorii albastre :

cînd colorația apare imediat avem 0,50 mg N_2O_3 la litrul de apă ;
cînd colorația apare după 10 s avem 0,30 mg N_2O_3 la litrul de apă ;
cînd colorația apare după 1/2 min avem 0,20 mg N_2O_3 la litrul de apă ;

cînd colorația apare după 1 min avem 0,15 mg N_2O_3 la litrul de apă;
cînd colorația apare după 3 min avem 0,10 mg N_2O_3 la litrul de apă;
cînd colorația apare după 8 min avem 0,05 mg N_2O_3 la litrul de apă;
cînd colorația apare după 10 min avem urme de N_2O_3 la litrul de apă.

Rezultatele se exprimă fie în mg azot nitros la litru, fie în mg N_2O_3 la litrul de apă analizată.

j. *Determinarea azotaților în ape.* Determinarea calitativă se efectuează în modul următor:

— *Cu difenil-amină* (în absență de azotiți). Într-o capsulă de porțelan se pun 1 ml apă, cîteva cristale mici de difenil-amină și apoi, la intervale scurte, de două ori cîte 0,5 ml H_2SO_4 concentrat pur și se agită. În prezență de azotați, după oarecare timp apare o colorație albastră. Sensibilitatea: 7 mg N_2O_5 la litru. După unii autori, dacă colorația apare după o oră, se poate identifica astfel chiar 0,7 mg N_2O_5 la litrul de apă.

— *Cu brucină* (în prezență de azotiți). Într-o eprubetă se amestecă cu atenție 1 ml din apa de analizat cu 4 ml H_2SO_4 concentrat și după răcire cu apă se adaugă cîteva miligrame de brucină.În prezență de azotați, mai curînd sau mai tîrziu apare o colorație roșie. Cînd se găsesc aproximativ 100 mg N_2O_5 la litru, culoarea este roșie-cireșie care trece repede în portocaliu și apoi în galben. La 10 mg N_2O_5 la litru, colorația este roșie-roz și după mai mult timp aceasta trece în galben deschis. La 1 mg N_2O_5 la litru colorația este slab roșie-roz.

— *Pentru dozare cantitativă,* azotații se transformă în *acid picric* sau picrat de potasiu și se compară colorimetric cu o soluție etalon de acid picric.

Se introduc 100 ml apă de analizat într-o capsulă de porțelan. Se adaugă acid sulfuric 0,1 n pînă aproape de neutralizare (ca orientare se ia cifra alcalinității). Se precipită aproape tot clorul cu o soluție de Ag_2SO_4 (orientare după dozarea clorului, iar dacă apa conține mai puțin de 30 mg de clor la 1l, clorul nu mai trebuie separat). Se adaugă puțin $Al(OH)_3$ proaspăt preparat și se agită bine cu vergeaua. După depunerea precipitatului se filtrează în altă capsulă și se spală filtrul cu apă distilată. Filtratul se evaporă la uscare pe baia de apă. Se umezește tot reziduul cu 2 ml acid fenol-disulfonic, agitînd cu o vergea. În prezență de azotați apare o colorație galbenă. Se adaugă 15 ml apă distilată și o soluție de KOH (40 %) pînă ce culoarea galbenă ajunge la maximum de intensitate. Se filtrează, dacă este necesar, se diluează pînă la 50 ml cu apă distilată și se compară colorimetric cu o soluție de acid picric care conține la 1 ml 0,01 mg azot nitric. Rezultatele se exprimă în mg N nitric sau mg N_2O_5 la litrul de apă.

k. *Reziduul fix la diferite temperaturi* se determină în modul următor:

— *Reziduul fix la 105° sau conținutul organo-mineral al apei.* Se evaporă pe baia de apă, 200 — 1 000 ml din apa de analizat pusă într-o capsulă de platină, calcinată și cîntărită în prealabil. Capsula cu reziduul uscat se introduce într-o etuvă încălzită în prealabil la 105° și se menține la această temperatură două ore. După răcire în exsicator se cîntărește, iar greutatea reziduului la 105° obținută astfel se raportează la 1 000 ml.

Uscarea la 105° se repetă pînă ce greutatea nu variază decît cel mult cu 0,5 mg, cînd se poate considera constantă.

— *Reziduul la 180°* se obține introducînd capsula cu reziduul uscat la 105° într-o etuvă încălzită în prealabil la 180° și se menține timp de o oră

la această temperatură. După răcire se cîntărește și se raportează la 1 l de apă.

La 180° reziduul pierde o parte din apa fixată, care nu s-a evaporat la 105°, cum și o parte din apa de cristalizare a substanțelor din reziduu.

— *Reziduul la calcinare sau cenușa* (sărurile minerale la roșu). Reziduul de la 105° sau de la 180° se calcinează cu atenție, direct cu o flacără, pînă la roșu închis. Dacă se produce o înnegrire a reziduului, datorită prezenței substanțelor organice, atunci se evaporă din nou cu o soluție de azotat de amoniu, se usucă și se calcinează iarăși la roșu închis. După răcire, se cîntărește reziduul.

— *Reziduul după transformarea sărurilor în sulfați*, se obține prin evaporarea în prezență de acid sulfuric, a unui volum de apă măsurat, procedîndu-se ca la dozarea sărurilor alcaline sub formă de cloruri (v. p. 335)

l. *Dozarea SiO_2, Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Pb, Cu.* Reziduul calcinat la coșu se reia cu HCl și toate elementele menționate se dozează în modul runoscut, așa cum s-a arătat la silicați, sau se evaporă, de la început, un volum de apă măsurat, la care s-a adăugat acid clorhidric.

Fierul se poate determina și colorimetric, procedînd astfel: la 200—500 ml apă de analizat se adaugă cîțiva ml HCl concentrat, cîteva cristale de $KClO_3$ și apoi se evaporă pînă la aproximativ 70 ml. După răcire, se aduce această soluție într-un balon de 100 ml, se adaugă 1 ml de KSCN 10 %, se umple pînă la semn cu apă distilată, se astupă cu dopul șlefuit și se agită bine.

Soluția etalon se prepară astfel: se ia Fe_2O_3 pur (pentru analiză) și se calcinează puțin pentru a-l deshidrata complet. După răcire se cîntărește 0,111 g Fe_2O_3, se dizolvă în puțin HCl concentrat și se aduce la un litru într-un balon cotat. Această soluție conține la 1 ml 0,100 mg Fe_2O_3. Din această soluție se introduc într-un balon cotat de 100 ml un număr de mililitri măsurați cu biureta și 1 ml din soluția de KSCN 10 %, în așa fel ca atunci cînd se va aduce la semn, culoarea acestei soluții să fie aproximativ asemănătoare cu aceea a apei de analizat. Apoi, cu un colorimetru se măsoară înălțimea acestor straturi din cele două soluții, la care culoarea este identică. De exemplu, în apa de analizat avem concentrația x și înălțimea stratului h_1; în soluția de comparat avem concentrația în fier cunoscută, C_2 și înălțimea stratului corespunzător, h_2. Din relația $xh_1 = C_2h_2$ se deduce concentrația în fier a apei de analizat.

Manganul se dozează colorimetric ca și în cazul silicaților, cînd Mn este sub 1 %.

Plumbul. La 100 ml apă de analizat se adaugă 1 ml acid acetic 30 %, 1 ml soluție de gumă arabică 1 %, 2 picături dintr-o soluție de $Na_2S \cdot 9H_2O$ 10 % și se amestecă. Aceasta se compară cu o soluție preparată la fel dintr-o soluție etalon de $Pb(NO_3)_2$ din care 1 ml = 0,01 mg plumb.

Cuprul. La 100 ml apă de analizat se adaugă 5 ml dintr-o soluție de $K_4[Fe(CN)_6]$ 1 %, proaspăt preparată. Se face comparație colorimetrică cu o soluție etalon de $CuSO_4$ care conține la 1 ml 0,1 mg Cu.

m. *Dozarea acidului fosforic.* Se evaporă pînă la uscare pe baia de apă 1 000 — 2 000 ml sau mai mult din apa de analizat, după ce i se adaugă acid azotic. Se repetă evaporarea pînă la uscare de două ori, adăugînd de fiecare dată cîte 5 ml acid azotic. Reziduul se dizolvă în 10 ml acid azotic diluat și se precipită acidul fosforic cu molibdat de amoniu în modul cunoscut.

Determinarea colorimetrică a fosfaților după M. Zimmerman. Se folosesc eprubete din sticlă incoloră de aceleași dimensiuni (de ex. eprubete Nessler). Se pregătesc mai multe probe de comparat cu soluții de fosfat cu conținut cunoscut.

Pentru analiză se măsoară 20 ml apă de probă la care se adaugă 0,1 ml soluție de acid citric, 0,4 ml soluție de bisulfit, 0,8 ml soluție de molibdat de amoniu și 0,8 ml soluție reducătoare. Amestecul se lasă să stea 30 minute și se compară cu probele etalon pregătite în mod identic, care la 20 ml apă distilată conțin 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 și 1 ml soluție de fosfat, corespunzînd la 0,5, 1, 2, 3... mg P_2O_5.

Soluția de fosfat: se dizolvă 14,73 g $NaNH_4HPO_4$ la 1000 l soluție (1 ml = 5 mg P_2O_5).

Soluția de acid citric: 20 g acid citric se dizolvă în 80 ml apă distilată.

Soluția de bisulfit: 30 g $Na_2S_2O_5$ se dizolvă în 100 ml apă distilată.

Soluția de molibdat: 5 g molibdat de amoniu se dizolvă în 100 ml apă distilată și 5 ml H_2SO_4 (d = 1,84).

Soluție reducătoare: 2 g monometil-*p*-aminofenolsulfat se dizolvă în 100 ml apă distilată care conține 0,1 ml acid sulfuric (d = 1,84).

n. *Dozarea acidului sulfuric*. 500 ml apă de analizat, sau mai mult, se evaporă într-un pahar pînă la 200 ml, se acidulează cu HCl diluat și se precipită la fierbere SO_4^{2-} cu soluție de $BaCl_2$.

o. *Dozarea elementelor alcaline*. Soluția filtrată de $BaSO_4$ se evaporă la uscare într-o capsulă de platină. Reziduul se reia cu apă și se adaugă atîta *apă de barită*, $Ba(OH)_2$, în prezență de fenolftaleină, pînă ce se roșește soluția. După ce se evaporă din nou pînă la uscare, se reia cu apă caldă și se filtrează precipitatul format. În filtrat se precipită, la cald, excesul de bariu cu amoniac și $(NH_4)_2CO_3$, se filtrează și soluția se evaporă pînă la uscare într-o capsulă de platină. Se calcinează ușor pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu; reziduul se reia cu puțină apă, se adaugă încă o dată puțin carbonat de amoniu și amoniac, se filtrează și soluția filtrată se prinde într-o capsulă de platină calcinată și cîntărită. Se evaporă pînă la uscare, pe baia de apă, se calcinează ușor pentru a îndepărta sărurile de amoniu și se cîntărește reziduul care constituie suma metalelor alcaline sub formă de cloruri.

Dacă în apă se găsesc Na și K, se dozează clorul și, prin calcul (analiză indirectă), se deduce conținutul în aceste elemente. Dar este preferabil ca după ce se determină suma clorurilor de Na și K, să se determine K sub formă de $K_2[PtCl_6]$ sau $KClO_4$ și, prin diferență, să se deducă Na (v. p. 335).

Cînd în apă se găsește și litiu, atunci se evaporă mai mulți litri de apă, pînă la un volum mic, de 200—300 ml și se procedează ca la punctele n și o de mai sus, obținîndu-se la urmă suma clorurilor de Na, K și Li. Acum se introduce soluția într-un balon cotat și într-o probă se dozează K, iar în alta Li, sau, preferabil este să se separe întîi Li prin dizolvarea LiCl în alcool amilic și din reziduu să se determine suma NaCl+KCl din care se dozează K, iar din soluția de alcool amilic să se dozeze litiul ca Li_2SO_4.

p. *Dozarea halogenilor*. Aceștia se dozează după mai multe metode, funcție de forma în care se găsesc:

— *Clorul elementar* se dozează iodometric (v. p. 223) sau colorimetric, după cum urmează.

Dozarea colorimetrică a clorului liber **: la 50 ml apă de analizat se adaugă 0,5 ml soluţie de *o-tolidină*. După ce stă 5 minute la întuneric, culoarea galbenă ce se formează se compară cu soluţii etalon, formate din amestec de soluţie de sulfat de cupru şi dicromat de potasiu. Amestecurile sînt indicate în tabela de mai jos, fiecare diluîndu-se cu apă distilată pînă la 100 ml (balon cotat).**

Soluţia de o-tolidină : 1 g *o*-tolidină se solvă în 5 ml HCl 2n şi se duce la 1 litru tot cu HCl 2n. Cu clorul elementar se obţine o coloraţie galbenă.

Soluţia de sulfat de cupru : 1,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ plus 1 ml H_2SO_4 (d = 1,84) se solvă în apă şi se completează cu apă distilată la 100 ml (balon cotat).

Soluţia de dicromat : 0,025 g $K_2Cr_2O_7$ plus 0,1ml H_2SO_4 (d = 1,84) se solvă în apă şi se diluează cu apă distilată la 100 ml (balon cotat).

Volumele mici din soluţiile indicate în tabelă se măsoară cu microbiureta.

Clor activ mg/l	Soluţia $CuSO_4$ ml	Soluţia $K_2Cr_2O_7$ ml	Clor activ mg/l	Soluţia $CuSO_4$ ml	Soluţia $K_2Cr_2O_7$ ml
0,01	0,0	0,8	0,08	1,5	8,9
0,02	0,0	2,1	0,09	1,7	9,0
0,03	0,0	3,2	0,10	1,8	10,0
0,04	0,0	4,3	0,20	1,9	20,0
0,05	0,4	5,5	0,30	1,9	30,0
0,06	0,8	6,6	0,40	2,0	38,0
0,07	1,2	7,5	0,50	2,0	45,0

Limita de sensibilitate a metodei este de 0,01 mg clor liber la litrul de apă.

— *Ionii de clor* se determină în modul cunoscut, direct din 50—100 ml apă de analizat fie pe cale gravimetrică (v. p. 364), fie volumetric (v. p. 240), după metoda Mohr. Metoda gravimetrică este mai exactă.

În cazul apelor sulfurate sau sulfuroase, se încălzesc la fierbere 100 ml apă de analizat, se adaugă apoi, picătură cu picătură, o soluţie de $(NH_4)_2S_2O_8$ 10 %, pînă ce apare o opalescenţă. Atunci se adaugă încă 5 ml din acest reactiv şi se continuă încălzirea pînă ce sulful dispare şi lichidul se clarifică. În acelaşi timp se oxidează şi iodurile. După aceste operaţii se adaugă acid azotic, azotat de argint etc.

— Dozarea *bromului* şi a *iodului* din apele naturale se poate face folosind mai multe metode. Astfel, pentru *dozarea bromului în ape* se poate proceda în felul următor. Într-o eprubetă de 20 cm lungime şi 15 mm diametru se măsoară 10 ml apă de analizat, se adaugă 8 picături HCl concentrat pur, 8 picături K_2CrO_4 10 %, 2 ml H_2SO_4 concentrat pur, se agită şi se răceşte cu apă de la robinet. După 15 min se adaugă 1 ml reactiv fucsinat, apoi 2 ml cloroform fără alcool, se agită un minut şi se compară cu un etalon.

Reactivul fucsinat : se face la cald o soluţie de 1‰ de fucsină în apă. Din aceasta se iau 20 ml şi se amestecă cu 100 ml H_2SO_4 (1 :20 în volume).

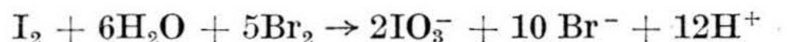
Cloroformul se curăţă de alcool prin spălare de trei ori cu apă distilată.

S-au propus (V. Armeanu) modificări ale metodei. Pipetînd cloroformul, comparația se face mai bine cu un colorimetru decît în eprubetă. Etalonul de KBr trebuie să aibă circa 5 mg Br^- la litru și să aibă aceeași concentrație de iod ca și apa de analizat. Cînd apa de analizat conține mai mult brom, se diluează pînă se ajunge aproximativ la concentrația de 5 mg brom la litru. Dacă iodul este în concentrație mai mică de 0,2 mg la litru, nu mai jenează și se poate lucra cu un etalon lipsit de iod. NaCl din apa de analizat nu are nici o influență asupra colorației fucsinei, în timp ce KI are; de aceea se adaugă iodură la soluția etalon de KBr.

Este bine să se facă 10 probe deodată: 5 probe de apă de analizat și 5 etaloane. Se pot lua în lucru 1—10 ml apă de analizat, completîndu-se pînă la 10 ml cu apă distilată. Se așază cele 10 eprubete într-un pahar mare cu apă rece de la robinet (15°), apoi se adaugă încet acid sulfuric, în așa fel ca temperatura să nu se ridice mult, se agită și se lasă 30 min la 15°C. După acest timp se adaugă reactivul fucsinat, apoi 4 ml cloroform, se agită timp de 30 min, menținîndu-se tot la 15°. Se pipetează cloroformul dintr-o probă de apă și dintr-o soluție etalon și se compară la colorimetru.

Pentru determinarea iodului în apele minerale se procedează astfel: se determină întîi, pe o probă separată, cantitatea de HCl n necesară pentru neutralizarea unui volum cunoscut de apă minerală, în prezență de roșu de metil. De asemenea se face o dozare aproximativă a iodului după indicațiile de mai jos.

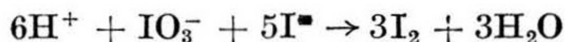
Într-un pahar de 250 ml se măsoară cu biureta un volum de apă astfel ca să conțină circa 0,5 mg iod, se diluează cu apă distilată pînă la 100 ml, se adaugă cantitatea de HCl n necesară pentru neutralizare, fără a se adăuga indicator, se adaugă în plus 2—10 picături HCl n și se agită cu o vergea de sticlă. Se adaugă 2ml apă saturată cu brom, se agită din nou și se lasă paharul să stea acoperit 20—30 min. În acest timp, iodul pus în libertate este oxidat de către bromul liber, la acid iodic:



$$I_2 + 6H_2O + 5Br_2 \rightarrow 2IO_3^- + 10\,Br^- + 12H^+$$

După ce au trecut cele 20—30 min, se adaugă 3 ml soluție de fenol în apă 5%. Se agită, se îndepărtează vaporii de brom de deasupra lichidului prin suflare și se lasă să stea iarăși în repaus. Bromul în exces din soluție este legat de fenol; dacă este necesar, se mai adaugă fenol în soluție, pînă ce ea devine incoloră.

După 20—30 min sau mai mult, chiar și după 12 ore, se adaugă 1 ml soluție 10% KI, proaspăt preparată și 5 ml HCl (1 : 5). Se agită bine și *după maximum 3 min* de la adăugarea iodurii alcaline, se titrează iodul pus în libertate cu o soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,01 n cu ajutorul unei microbiurete și folosind soluție de amidon, care virează în albastru (nu în violet). Reacția dintre iodat și iodură este următoarea:



$$6H^+ + IO_3^- + 5I^- \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

astfel că pentru un atom-gram iod din apa de analizat, se titrează șase atomi-gram, lucru de care se va ține seama cînd se calculează rezultatul, exprimat în miligrame iod la litrul de apă.

Se poate lucra rapid ș continuu pe șase probe, în mod succesiv, astfel că după ce s-a pus apa de brom în proba 6, se poate adăuga fenol la proba 1.

Bromurile sub 0,2 g brom la litrul de apă și clorurile alcaline pînă la 100 g la litru de apă, nu incomodează dozarea iodului după această metodă.

q. *Calculul și prezentarea datelor analitice.* De obicei, rezultatele se exprimă în grame la litrul de apă. Diferitele elemente dozate se prezintă sau sub formă de ioni, sau sub formă de oxizi metalici și anhidride acide, în afară de halogeni, care se prezintă totdeauna ca ioni.

Pentru controlul analizei se totalizează oxizii metalici (Na_2O, CaO, MgO etc.), anhidridele acide (CO_2, SO_3, N_2O_5, SiO_2 etc.) și halogenii. Din sumă se scade greutatea oxigenului echivalentă halogenilor, iar greutatea rămasă trebuie să fie cît mai apropiată de cea a reziduului fix la 180°.

Se mai poate face un control, calculînd elementele nevolatile ca sulfați și comparînd cu greutatea reziduului transformat în sulfați. Greutatea calculată și cea obținută prin determinări trebuie să concorde.

Deoarece, în majoritatea cazurilor, toți componenții determinați analitic sînt dați ca ioni, este necesar ca suma cationilor de o parte și suma anionilor de alta, exprimate în *milivali* (echivalenți miligram), să fie egale. În caz că există o oarecare diferență, aceasta se pune, de obicei, pe seama ionului HCO_3^-.

Dacă se notează cu d diferența dintre suma cationilor și suma anionilor (exprimate în milivali la litru) și cu $\Sigma\, CO_2$ cantitatea de acid carbonic total, determinată analitic și exprimată în milimoli la litru, rezultă următoarele posibilități :

I. $d > 0$: (apa față de metiloranj este neutră sau alcalină, $pH > 3,1$).

1) $d < \Sigma CO_2$: apa conține CO_2 liber și ioni hidrocarbonați (este acidă față de fenolftaleină, $pH < 8,0$).

2) $d \geqslant \Sigma CO_2$: apa analizată este mai mult sau mai puțin alcalină (neutră sau alcalină față de fenolftaleină, $pH > 8,0$).

II. $d < 0$: apa conține acizi liberi (acidă față de metiloranj, $pH < 3,1$).

Cînd apa conține H_2S se obțin și subgrupe speciale.

La toate apele care conțin CO_2 în exces (cazul care predomină în realitate), ceea ce lipsește din suma anionilor (în milivali) se consideră ca ioni hidrocarbonați. Socotind astfel, suma cationilor se egalează cu suma anionilor.

Cînd $d \geqslant \Sigma CO_2$, bioxidul de carbon lipsește sau este mai puțin decît cere compoziția apei. Pentru aceste cazuri, diferența se completează cu o cantitate de OH^- în milivali, pînă ce suma cationilor concordă cu cea a anionilor. Dar ca ape alcaline se consideră numai acelea la care prezența OH^- s-a dovedit experimental.

Se poate reconstitui compoziția cea mai probabilă a sărurilor care se găsesc în apă, reunind între ei cationii și anionii. De exemplu, se combină clorul (brom și iod) cu sodiu și potasiu (Li) și dacă mai rămîne clor (ceea ce se întîmplă rar) se unește cu Ca. Acidul sulfuric se combină cu Ca (Mg), acidul azotic cu potasiu, calciu sau amoniu (dacă există). Cantitatea de Ca, Mg, K etc. (dacă mai rămîne) se combină cu acidul carbonic sub formă de bicarbonați. SiO_2 se consideră ca liber etc.

XVI. Analiza solului

Compoziţia unui pămînt depinde de o serie de factori. Natura componenţilor constituenţi ai solului (adîncimea 0—30 cm) şi ai subsolului (adîncimea 30—60 cm) depinde în primul rînd de natura rocilor de origine. Acestea pot fi *roci eruptive* : granitul, porfirul, bazaltul etc. ; *şisturi cristaline* : gresii amfibolite, micaşisturi etc. ; *roci sedimentare* : ghips, calcar, sare gemă etc. În majoritatea lor, aceste roci sînt formate din silicaţi, oxizi, carbonaţi, sulfuri, sulfaţi, halogenuri, fosfaţi de Al, Fe, Mn, Ti, Ca, Mg, K, Na, care predomină alături de alte elemente în mai mică măsură.

Sub acţiunea diferiţilor agenţi fizici şi chimici, rocile amintite se degradează, se distrug în mod treptat, pînă ce rezultă pămîntul, care formează solul şi subsolul în general. Ţinînd seama de natura rocilor de origine, rezultă că analiza unui sol este un caz special de analiză a unui silicat.

Din punct de vedere agricol, pe lîngă analiza fizică (mecanică) a solului, se mai cer şi alte date din punct de vedere chimic, alături de analiza elemenelor minerale fixe, de exemplu apa datorită umidităţii şi cea legată chimic, reacţia mediului, CO_2 şi carbonaţii, humusul, azotul total şi parţial (organic, amoniacal şi nitric).

a. *Reacţia solului* se observă faţă de hîrtii indicator care se pun pe pămîntul umed la locul de unde s-a luat proba. Întrebuinţînd hîrtie preparată cu indicator universal, alături de o scară de culori, se poate determina aproximativ şi pH-ul solului.

b. *Dozarea umidităţii* se face la 125° pe 3—5 g pămînt fărîmiţat şi uscat în prealabil în aer la temperatura obişnuită.

c. *Pierderea la calcinare.* Proba uscată la 125° se calcinează în aer pînă la greutate constantă. Prin calcinare se îndepărtează componenţii volatili ai probei de pămînt : apa legată chimic, CO_2, N_2O_5, NH_3, substanţele organice de natură humică care ard etc. Uneori prin calcinare rezultă o creştere de greutate datorită fixării oxigenului din aer de către fier, mangan, sulfuri etc. Aceste variaţii de scădere şi creştere a greutăţii pot avea loc concomitent. Prin urmare, din pierderea la calcinare nu se poate trage vreo concluzie suficient de valabilă.

d. *Dozarea acidului carbonic combinat* sau a carbonaţilor se face în modul cunoscut şi descris la analiza carbonaţilor.

e. *Dozarea substanţelor solubile în apă.* Din pămîntul pulverizat şi uscat în aer se cîntăreşte o cantitate în aşa fel, ca ea să corespundă la 1 000 g de pămînt uscat la 125°. Se introduce într-un balon de circa 6 l şi se adaugă un volum de apă distilată care să corespundă la 5 l de apă, mai puţin apa degajată la 125°. Se lasă pămîntul să stea în contact cu apa trei zile, în

care timp se agită des. După trei zile, soluția limpede de deasupra se decantează cu ajutorul unui sifon și se filtrează, dacă este necesar, 1 l care conține partea solubilă din 200 g de pămînt uscat la 125°. O cantitate de 1 sau 2 l de soluție obținută astfel se evaporă într-o capsulă de platină, se usucă la 125°, se cîntărește și se deduce cantitatea totală a substanțelor solubile în apă.

Reziduul se calcinează ușor în aer, se umezește cu o soluție concentrată de $(NH_4)_2CO_3$, se evaporă, se calcinează din nou și se cîntărește. Pierderea de greutate se datorește arderii substanțelor organice, descompunerii azotaților și combinațiilor amoniacale. Dacă din pierderea de greutate se scade valoarea azotaților și a combinațiilor amoniacale determinate separat, se obține cantitatea *substanțelor humice.*

Reziduul după calcinare se analizează ca și reziduul fix al unei ape naturale, pentru SiO_2, Fe, Al, Ti, Mn, Ca, P_2O_5, Mg, Na și K. În probe separate, din soluția inițială, se determină SO_4^{2-}, Cl^-(Br^-, I^-), CO_2, N_2O_5, NH_3, ca și la apele naturale.

Pentru determinarea elementelor fixe *se folosește metoda menționată pentru analiza unui silicat,* dezagregînd proba de pămînt uscată în aer, fie prin topire cu Na_2CO_3, fie prin dezagregare umedă cu HF și H_2SO_4, după care se trece la dozarea elementelor respective.

f. *Dozarea azotului din sol.* Azotul se poate găsi în sol sub trei forme : azot din azotați (sau azotiți), azot amoniacal și azot din substanțele organice.

— *Azotații* și *azotiții* trec în soluția apoasă a solului și se dozează ca la apele naturale.

— *Azotul amoniacal.* Se face extracția cu HCl diluat (1 : 4) a unei cantități de pămînt pulverizat și uscat în aer (corespunzător la 100 g pămînt uscat la 125°) ; se adaugă de 3—4 ori cîte 50 ml HCl, în așa fel ca să fie în mare exces. Se diluează la 400 ml. Se ia o cotă parte (prin cîntărire) din această soluție și se determină amoniacul după metoda arătată la apele naturale (v. și p. 425).

— *Azotul din compușii organici.* Se determină azotul după metoda Dumas sau Kjeldahl și se scade azotul corespunzător azotaților, azotiților și amoniacului (v.p. 177 u.).

XVII. Analiza îngrășămintelor chimice[1]

Substanțe necesare pentru creșterea plantelor sînt acelea care conțin azot, fosfor și potasiu sub formă ușor asimilabilă, mai ales ca săruri solubile în apă sau în mediul slab acid din jurul rădăcinilor în sol.

Solul natural sărăcește an cu an în acest fel de substanțe în urma culturilor de plante alimentare sau industriale. De aceea, este necesar ca lipsurile să fie înlocuite cu produse artificiale care conțin elementele de mai sus, în formă asimilabilă, constituind îngrășămintele chimice folosite în agricultură.

Îngrășămintele se clasifică după natura, compoziția și metodele lor de preparare. Astfel sînt îngrășăminte minerale rezultate prin prelucrarea produselor minerale; îngrășăminte organice care se obțin prin prelucrarea produselor de natură organică (gunoiul de grajd, guano, turbă, turte de semințe oleaginoase, făină de pește sau de sînge etc.) și îngrășăminte mixte, care conțin atît substanțe anorganice, cît și substanțe organice.

Îngrășămintele minerale se împart în trei grupe principale: *cu azot*, *cu fosfor* și *cu potasiu*, după natura elementului nutritiv. Îngrășămintele minerale pot fi *simple* sau *compuse*, după cum conțin un singur element nutritiv sau mai multe. (De exemplu îngrășăminte cu azot și fosfor, cu azot și potasiu, sau cu azot, fosfor și potasiu).

Îngrășămintele cu azot pot fi: pe bază de azotați, de exemplu $NaNO_3$, KNO_3 sau $Ca(NO_3)_2$; pe bază de *amoniac* cînd conțin săruri de amoniu, de exemplu $(NH_4)_2SO_4$; pe bază de *azotat* și *amoniac*, de exemplu NH_4NO_3; pe bază de *amine* cînd conțin grupa aminică ($-NH_2$), de ex. uree etc.

Îngrășămintele cu fosfor se împart în:

Solubile în apă și ușor absorbite de rădăcinile plantelor, de exemplu superfosfații, amofosul rezultat din neutralizarea acidului fosforic cu amoniac (îngrășămînt cu azot și fosfor), fosfatul monocalcic $Ca(H_2PO_4)_2$.

Solubile în citrat de amoniu, de exemplu fosfatul bicalcic (fosfat precipitat), $Ca(HPO_4) \cdot 2H_2O$.

Solubile în acid citric 2% (de exemplu făina Thomas), adică zgura de defosforare de la fabricarea oțelului.

Greu solubile, se dizolvă numai parțial în acid citric, de exemplu făina de oase, fosfații minerali naturali.

---

[1] Vezi și STAS 1792—1950, 3047—1952, 3096, 4647—1954, 4721—1955, 4904—1955. D. Davidescu și colab., vezi bibliografie.

Îngrășămintele cu fosfor solubile în citrat de amoniu și în acid citric se dizolvă în soluțiile slab acide din jurul rădăcinilor și pot fi absorbite de plante după procesul de solubilizare.

Îngrășămintele cu potasiu pot fi solubile în apă, de exemplu KNO_3 (cu azot și potasiu), K_2SO_4, KCl, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ (carnalită), $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, sau insolubile în apă, ca unii silicați dubli cu potasiu.

La analiza îngrășămintelor se determină în special umiditatea, azotul solubil în apă sau legat organic, fosforul sub cele trei forme de solubilitate și potasiul. Prescripțiile de luare a probei medii trebuie să fie aplicate cu atenție.

XVII.1. Îngrășăminte cu fosfor

În general, la îngrășămintele cu fosfor de orice natură, se dozează umiditatea, P_2O_5 total, cel solubil în citrat de amoniu și cel solubil în apă și uneori azotul.

Pentru cazul unei analize totale, metoda este cea indicată pentru fosfații minerali.

Pentru îngrășăminte se procedează astfel:

a. *Umiditatea.* 10 g de produs se usucă la 100–105° timp de trei ore, cîntărindu-se înainte și după uscare.

b. *Determinarea P_2O_5 total din fosforite și apatite.* 5 g produs pulverizat se introduc într-un pahar sau într-un flacon conic, se adaugă aproximativ 50 ml apă, apoi 30 ml HCl concentrat (d=1,19) și 20 ml HNO_3 (d= = 1,2–1,4). Se fierbe, agitîndu-se, timp de 30 min, apoi se trece totul într-un balon cotat de 250 ml. După răcire se aduce cu apă la semn, se amestecă bine, se filtrează jumătate din soluție printr-un filtru uscat, îndepărtîndu-se primele porțiuni de filtrat. Din soluția filtrată se iau 25 ml, se toarnă într-un pahar, se adaugă 75 ml apă, 12–15 ml soluție de citrat de amoniu 50 % sau 35–40 ml reactiv Petermann și totul se neutralizează cu amoniac, în prezență de fenolftaleină. După aceasta se precipită PO_4^{3-} cu mixtură de magneziu, în modul obișnuit (v.p. 366).

Reactivul Petermann se prepară astfel: se dizolvă 173 g acid citric în puțină apă, se adaugă 210 ml amoniac concentrat (d = 0,91), se completează cu apă la un litru și se omogenizează.

— *Determinarea* P_2O_5 *total din superfosfați.* La 2,5 g superfosfat se adaugă 50 ml HCl 20 % și se fierbe 20 min. După răcire se introduce totul într-un balon cotat de 250 ml și se umple cu apă pînă la semn. Se agită bine și se filtrează printr-un filtru uscat, aruncîndu-se primele porțiuni de filtrat. La 50 ml din soluția filtrată se adaugă 10 ml soluție de citrat de amoniu 50 % sau 30 ml reactiv Petermann și se neutralizează cu amoniac, în prezență de fenolftaleină. Se precipită PO_4^{3-} în mod obișnuit cu mixtură de magneziu.

— *Determinarea* P_2O_5 *asimilabil.* 5 g superfosfat pulverizat (superfosfați dubli sau tripli) se freacă într-un mojar cu 25 ml apă, se lasă să se depună și lichidul se decantează printr-un filtru cantitativ într-un balon cotat de 250 ml, în care în prealabil s-au introdus 2–3 ml HCl concentrat. Reziduul din mojar se freacă de 3–4 ori cu cîte 20–25 ml apă, decantîndu-se prin același filtru, de fiecare dată. După aceasta se aduce pe filtru

și reziduul din mojar, se continuă spălarea cu apă pînă ce se umple aproape tot balonul care, la urmă, se aduce cu apă pînă la semn (*soluția apoasă*).

Filtrul cu reziduul nedizolvat se introduce în alt balon cotat de 250 ml și se adaugă 100 ml citrat de amoniu sau reactiv Petermann. Se agită pînă ce filtrul se desface în scame, se încălzește pe baia de apă la 50—60°, agitîndu-se periodic. După 30 min se lasă să se răcească și se completează cu apă pînă la semn. Se filtrează prin filtru uscat, aruncîndu-se primele porțiuni de filtrat (*soluția citrică*).

Se iau 50 ml din soluția apoasă și 50 ml din soluția citrică, se amestecă, se adaugă 25 ml reactiv Petermann sau 8 ml soluție de citrat de amoniu 50 %, se neutralizează cu amoniac și apoi se procedează la precipitarea PO_4^{3-} cu mixtură de magneziu (v. p. 366).

— *Determinarea* P_2O_5 *solubil în apă.* La 50 ml soluție apoasă preparată ca mai sus se adaugă 20 ml citrat de amoniu și 50 ml apă, se neutralizează cu amoniac și se dozează PO_4^{3-} în mod obișnuit.

— *Determinarea acidității libere exprimată în* P_2O_5. Se iau 50 ml din soluția apoasă, se diluează la 200 ml și se titrează cu NaOH 0,1 n în prezență de roșu de metil, pînă la viraj :

$$\% \, P_2O_5 \text{ liber} = \frac{7{,}1 \, V}{g},$$

în care V este numărul de ml de NaOH folosiți la titrare ; g — greutatea corespunzătoare de superfosfat.

În cazul superfosfaților, soluția apoasă se controlează dacă nu conține H_2SO_4 liber.

— *Determinarea* P_2O_5 *solubil în acid citric.* 5 g îngrășămînt pulverizat se introduc într-un balon cotat de 500 ml, se umezesc cu 5 ml alcool, apoi balonul se umple încetul cu încetul, agitînd, cu o soluție apoasă de acid citric 2 %, pînă la semn. Balonul cu soluție se agită 30 min, cu ajutorul unui aparat care are o turație de 30—40 rot/min. Temperatura trebuie să fie sub 20°, aproximativ 17,5°. După agitare se filtrează imediat.

La 50 ml soluție filtrată printr-un filtru uscat se adaugă 80—100 ml soluție de molibdat de amoniu, apoi se încălzește la 65° timp de 15 min. După răcire se filtrează, se spală cu soluție saturată de fosfomolibdat de amoniu, la care se adaugă HNO_3 1 %. Precipitatul spălat se dizolvă la rece în 100 ml soluție de amoniac 2 %, apoi se precipită PO_4^{3-} cu mixtură de magneziu (v. și p. 400 la dozarea fosforului din fonte și oțeluri).

Soluția de acid citric : 100 g acid citric cristalizat și 0,5 g acid salicilic se dizolvă într-un litru de apă. În momentul întrebuințării se diluează un volum din această soluție cu patru volume de apă și se obține astfel soluția de acid citric 2 %.

Soluția de molibdat de amoniu : 150 g molibdat de amoniu se dizolvă în 500 ml apă. Se toarnă această soluție într-un litru de HNO_3 (d = 1,2), se adaugă 400 g NH_4NO_3, se diluează la 2 l cu apă, se lasă să stea la loc călduț 24 ore și se filtrează.

c. *Determinarea* SO_4^{2-} *din superfosfați* care conțin $CaSO_4$ și eventual H_2SO_4 liber. 2,5 g superfosfat pulverizat se tratează cu 25 ml soluție saturată de Na_2CO_3 și cu 75 ml apă și se fierbe timp de o oră. După răcire se trece totul într-un balon cotat de 250 ml, se completează cu apă pînă la semn, se amestecă și se filtrează. Într-o probă separată din această solu-

ție se determină SO_4^{2-} în mod obișnuit, după ce s-au descompus carbonații solubili cu acid clorhidric.

d. *Determinarea F^- din superfosfați* se face ca și în cazul fosfaților minerali (v. p. 412).

XVII. 2. Îngrășăminte cu potasiu

Îngrășămintele potasice formate din săruri solubile de potasiu, mai ales KCl și K_2SO_4 conțin, în general, și alte săruri, ca $MgCl_2$, $MgSO_4$, NaCl etc., după natura sărurilor potasice naturale din care se prepară îngrășămintele.

Pentru întrebuințările agricole, de obicei se dozează numai conținutul în K_2O, umiditatea, substanțele insolubile și mai rar se cere o analiză completă.

a. *Umiditatea.* Se dozează în mod obișnuit sau : 10 g de îngrășămînt se calcinează într-un creuzet de platină timp de 10 min la roșu închis.

b. *Substanțele insolubile* (silice, silicați etc.). 100 g de săruri se dizolvă la fierbere în 400 ml apă. Se filtrează prin creuzet filtrant, uscat la 100—105° și cîntărit, se spală bine cu apă, se usucă la aceeași temperatură și se cîntărește.

Soluția filtrată se completează cu apă pînă la 1 l în balon cotat.

c. *Dozarea sodiului și a potasiului.* 100 ml din soluția de la punctul b) (= 10 g substanță) se introduc într-un balon cotat de 500 ml, se adaugă 150 ml apă și se încălzește pînă la fierbere. Apoi se adaugă încetul cu încetul, și agitînd, o soluție de $BaCl_2$ 10 %, pînă ce nu se mai formează precipitat ($BaSO_4$), apoi soluție de $Ba(OH)_2$ în mic exces și se fierbe 15 min. În absență de sulfați sau cînd sînt în cantitate mică, se adaugă numai $Ba(OH)_2$. După răcire se aduce cu apă la semn, se omogenizează și se filtrează prin filtru uscat.

100 ml din soluția filtrată (= 2 g substanță) se introduc într-un balon cotat de 200 ml și se încălzește la fierbere, apoi se adaugă, agitînd, o soluție de $(NH_4)_2CO_3$, pînă ce nu se mai formează precipitat ($BaCO_3$). Se încălzește fără fierbere pînă ce precipitatul devine cristalin și se depune ușor. Se răcește, se completează cu apă pînă la semn, se agită și se filtrează prin filtru uscat.

100 ml din această soluție (= 1 g substanță) se toarnă într-o capsulă de platină și se evaporă pînă la uscare. Reziduul se calcinează ușor pentru a se volatiliza sărurile de amoniu, se reia cu puțină apă caldă și se filtrează printr-un filtru mic. Se spală capsula și filtrul cu apă caldă și se evaporă din nou la uscare într-o capsulă de platină, cîntărită. La urmă se usucă în etuvă la 110°, se calcinează cu atenție la roșu închis și se cîntărește. Se obține astfel suma clorurilor de potasiu și de sodiu cuprinse într-un gram de substanță. După cîntărire, clorurile se dizolvă în apă și se dozează potasiul sub formă de $KClO_4$ sau $K_2[PtCl_6]$ (v. p. 336). Se calculează potasiul în KCl și se scade din suma clorurilor, obținîndu-se astfel cantitatea de NaCl dintr-un gram de substanță analizată.

d. *Dozarea SO_4^{2-}, Cl^-, CaO, MgO* etc., se face în probe separate din soluția obținută la b), procedîndu-se în modul obișnuit pentru dozarea acestor componenți.

XVII.3. Îngrășăminte cu azot

Îngrășămintele cu azot pot conține azotați de sodiu, de potasiu sau de calciu, săruri de amoniu (sulfat, azotat, clorură) sau cianamidă de calciu ($CaCN_2$). Ca impurități pot conține și alte săruri metalice, oxizi, silicați, silice etc. Gunoiul de grajd conține N, P, K etc.

La acest fel de îngrășăminte este important să se cunoască conținutul în azot. Pe lîngă azot se determină umiditatea, reziduul insolubil sau reziduul fix obținut prin calcinare (în cazul sărurilor de amoniu), MSCN și H_2SO_4 liber în cazul sărurilor de amoniu, percloratii în cazul azotatului de sodiu sau de potasiu și alte impurități. (Pentru dozarea azotului amoniacal și a celui nitric, v. p. 178).

Determinarea azotului organic. 1—5 g substanță se introduc într-un balon Kjeldahl de 250 ml. Se adaugă 20—25 ml dintr-un amestec de 25 g P_2O_5 dizolvat în 200 ml H_2SO_4 concentrat, 2—3 picături de soluție de clorură de platină, 0,2—0,3 g CuO și se procedează mai departe ca la p. 177, pentru transformarea azotului legat organic în sulfat de amoniu și apoi, după alcalinizarea soluției, se distilă amoniacul.

XVIII. Dozarea elementelor anorganice din materii de natură vegetală și animală

În capitolele precedente s-a arătat că sărurile acizilor organici se pot transforma în oxizi prin simplă calcinare (v. p. 338), sau se pot transforma în sulfați (v. 344) prin evaporare cu acid sulfuric.

Prin simplă calcinare însă, se pierd componenții volatili (halogenii, P, As, Sb, S, B, Hg etc.), mai ales din cauza reducerii cu cărbunele rezultat prin arderea substanțelor organice.

Pentru a evita aceasta, se amestecă substanța de analizat cu CaO, MgO sau cu NaOH și pe urmă se calcinează. Astfel se evită pierderea halogenilor, P, S, B. Atacul substanțelor organice se poate face uneori și prin topire oxidantă, de exemplu : cu amestec de $Na_2CO_3 + KNO_3$ (în creuzet de argint) sau cu Na_2O_2 (în creuzet de nichel sau de oțel) (v. p. 60 u.) și cu acizi sub presiune (v.p. 52).

XVIII.1. Pregătirea produsului de analizat în vederea calcinării

Plantele sau părțile de plante supuse arderii în vederea obținerii și dozării cenușii se curăță de toate impuritățile ce aderă mecanic, se usucă și se taie în bucăți mici.

1) Pentru a o curăți, planta se cercetează cu atenție și se spală bine, deoarece nu este suficient numai de a freca sau peria planta pentru a îndepărta nisipul și argila. Plantele ude se lasă să se usuce la aer într-un loc cald, fără a fi expuse la soare. Plantele uscate la aer se taie cu un cuțit inoxidabil în bucăți mici, se pun într-un cristalizor sau pe o sticlă de ceas și apoi se introduc într-o etuvă la care se ridică temperatura treptat pînă la 100—110°. Se mențin la această temperatură mai mult timp, pînă se constată uscarea lor. Atunci pot fi calcinate.

2) Semințele se pun într-un pahar cu apă distilată, se agită cîtva timp cu o vergea și se răstoarnă totul pe o sită cu găuri potrivite ca să nu treacă semințele sau, mai bine, se decantează. Această operație se repetă de mai multe ori, însă nu se lasă semințele prea mult timp în contact cu apa pentru a nu risca să se spele și substanțele solubile din semințe. Semințele scurse de apă se pun pe o cîrpă curată fără scame și, prin tamponare și frecare ușoară cu cîrpa, se îndepărtează nisipul și apa. Se țin într-un loc cald, pentru a se usca. Semințele tari și uscate se sfărîmă puțin într-un mojar și apoi pot fi calcinate.

3) Pentru calcinarea materiilor de natură animală se procedează ca și pentru cele vegetale. Trebuie să se aibă însă grijă la spălarea probelor de materii animale, ca acestea să nu fie menținute mult timp în contact cu apa.

XVIII.2. Calcinarea sau obținerea cenușii

1) Substanța vegetală (animală) uscată se introduce într-un creuzet de platină sau de porțelan. Se introduce creuzetul înclinat într-o gaură potrivită făcută într-o placă de azbest care se așază pe un trepied. Se încălzește creuzetul dedesubt cu flacăra unui bec. În acest mod flacăra nu împiedică pătrunderea aerului în creuzet. Încălzirea se face la început cu flacără mică. Cînd nu se mai degajă fum și produse combustibile, se mărește puțin flacăra, în așa fel încît fundul creuzetului să nu fie decît slab colorat în roșu închis, ceeace cu greu se observă la lumina zilei. La această temperatură cărbunele arde cu slabă incandescență. Procedînd astfel, se împiedică topirea sărurilor ușor fuzibile, conținute în cenușă ($NaCl$, $Na_2P_2O_7$ etc.). Nu se amestecă cenușa în timpul calcinării. Timpul necesar calcinării în aceste condiții este de circa 12 ore.

Cînd trebuie să se calcineze substanțele vegetale sau animale care se prezintă în formă de pulbere (făină etc.), atunci, după ce s-a pus pulberea în creuzet, se îmbibă cu alcool etilic și i se dă foc, fără a mai încălzi cu flacăra becului. Numai după ce flacăra alcoolului și a materiilor volatile combustibile din substanța de calcinat s-a stins, se încălzește creuzetul mai departe cu flacăra becului, așa cum s-a arătat mai sus.

Calcinarea materiilor organice se poate face și în capsula de platină care se introduce într-un cuptor (mufă), încălzindu-se pînă la roșu închis.

2) După metoda de calcinare descrisă la punctul 1) se va pierde o parte din materiile volatile, mai ales acelea care se găsesc în cantități foarte mici, cum sînt iodul, fluorul, fosforul etc. (de exemplu în cazul arderii albușului și a gălbenușului de ou, a glandelor cu secreție internă etc.).

Pentru a împiedica aceasta, se amestecă substanța uscată în prealabil cu pulbere de Na_2CO_3 sau $NaOH$, sau se umezește cu soluții concentrate din acestea, în așa fel încît cantitatea de Na_2CO_3 sau $NaOH$ să fie de patru ori mai mare decît cea a substanței de calcinat.

Cînd substanța organică s-a umezit cu soluțiile menționate, se usucă întîi prin evaporare pe baia de apă și apoi se încălzește la flacăra mică a unui bec, pînă la carbonizare. Se spală cărbunele cu apă, soluția filtrată se evaporă din nou și apoi se calcinează pînă la distrugerea completă a substanțelor organice. Este bine ca în acest caz arderea să se facă în capsulă de porțelan, de fier sau de nichel, de mărime potrivită. Arderea se va face fără grabă, la temperatură cît mai joasă posibil, menținîndu-se constantă mărimea flăcării. În timpul arderii nu se agită, pentru a se păstra porozitatea cenușii și pentru ca arderea cărbunelui să fie completă.

La cenușile la care pentru ardere s-a adăugat Na_2CO_3 sau $NaOH$, nu se mai dozează sodiul și nici CO_2, care trebuie să se determine pe alte probe la care nu se adaugă Na_2CO_3 sau $NaOH$.

XVIII.3. Analiza calitativă a cenușii

În general, numărul elementelor care se găsesc în cenușa plantelor sau animalelor este limitat. În cenușile vegetale, cel mai adesea se găsesc următoarele elemente : *cationi* : K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn ; *anioni* : SiO_2, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, Cl^-. Pe lîngă acestea se găsesc însă destul de des și Li, Rb, Sr, Ba, Cu, Al, F^-, I^-, Br^-, cianuri și cianați, mai ales în cenușile

materiilor care conțin mult azot, apoi acid boric, sulfuri, urme de Zn și de alte metale grele.

Cationii (metalele) se găsesc sub această formă în substanțele arse. Anionii, însă, se formează de obicei în timpul arderii, deoarece elementele respective se găsesc altfel combinate în substanțele inițiale. De exemplu SO_4^{2-} și CO_3^{2-} ar putea să existe și ca atare în plante, dar acești anioni pot rezulta și prin descompunerea sărurilor acizilor organici și arderea sulfului neoxidat. Sulfurile se formează prin reducerea sulfaților metalici cu cărbunele rezultat în timpul calcinării.

Pentru *analiza calitativă* a cenușii se fac următoarele încercări :

1) Cu ajutorul indicatorilor (fenolftaleină, metiloranj, hîrtie de turnesol etc.) se încearcă reacția soluției apoase obținută cu o cantitate mică de cenușă.

2) Se tratează cu HCl diluat, apoi cu HCl concentrat și se observă dacă cenușa este complet solubilă, adică dacă dezagregarea s-a făcut integral. Cînd se produce o efervescență puternică, există un indiciu că dezagregarea a fost completă. De obicei, cenușa gramineelor nu este complet solubilă, deoarece conține multă silice.

Prin tratare cu HCl diluat se mai controlează dacă nu are loc o degajare de H_2S sau de HCN.

3) Dacă la soluția clorhidrică filtrată, neutralizată cu amoniac, se adaugă acid acetic, se formează aproape totdeauna un precipitat alb-gălbui gelatinos, de fosfat de fier. Se filtrează și la soluția filtrată se adaugă amoniac în exces.Lipsa unui precipitat, sau formarea unui precipitat brun-roșu, arată că cenușa nu conține mult acid fosforic. Dar dacă precipitatul este alb, atunci s-a format fosfat de calciu și de magneziu și aceasta înseamnă că acidul fosforic este prezent în proporție mult mai mare.

4) Mn, Li, Rb, Sr, Ba, Cu, Al, Br^-, I^-, F^- etc., se caută după metodele cunoscute din chimia analitică calitativă. Aici este vorba însă de cantități foarte mici. De aceea trebuie lucrat cu atenție utilizîndu-se reacțiile microanalitice.

XVIII.4. Analiza cantitativă a cenușii

În linii generale, analiza cantitativă a unei cenuși se efectuează ca la un silicat.

1) Se insolubilizează întîi silicea în mod obișnuit, se filtrează și se spală bine. Pe filtru, o dată cu silicea insolubilizată din silicații din materia vegetală, poate să existe nisip, reținut prin adeziune pe plante, precum și cărbune nears complet. Dacă se cere a se doza numai silicea din plante, fără nisip, atunci silicea insolubilizată și filtrată se usucă în etuvă la 110° și se cîntărește ; se desprinde reziduul uscat de pe filtru într-o capsulă de platină și se fierbe 1/2 oră cu o soluție de Na_2CO_3 ; se filtrează prin același filtru, se spală bine cu apă, se usucă la 110°, se cîntărește și prin diferență se deduce silicea din silicații din plante.

Pentru determinarea cărbunelui pe altă probă, după insolubilizarea silicei, se filtrează, se spală bine, se usucă la 110° și se cîntărește. Apoi se calcinează și se cîntărește. Prin diferență se deduce cantitatea de cărbune. Reziduul calcinat se tratează cu HF pentru a vedea dacă nu conține alte elemente pe lîngă SiO_2.

2) Soluția filtrată de silice se introduce într-un balon cotat și pe cote-părți se continuă analiza pentru celelalte elemente, acid fosforic și acid sulfuric, ca și în cazul unei ape naturale.

3) Dozarea acidului carbonic se face după metoda cunoscută, tratînd o altă probă de cenușă, cu acid azotic. După determinarea CO_2, ceea ce rămîne în balonul de degajare se reia cu apă, se filtrează și se dozează în soluție clorul.

4) Dacă în cenușă se găsesc și sulfuri metalice, pe o altă probă de cenușă se dozează H_2S, ca la apele naturale, după ce se tratează cenușa cu HCl diluat pentru a pune H_2S în libertate.

5) Pentru dozarea clorului, în cazul cînd cenușa conține sulfuri metalice, se fierbe o probă de cenușă cu apă și se filtrează. La soluția filtrată se adaugă $AgNO_3$, cînd precipită $AgCl + Ag_2S$ care se filtrează, se spală și se tratează cu amoniac pentru a dizolva AgCl, care se precipită cu HNO_3.

6) Pentru dozarea Cl, Br și I, se ard resturile vegetale (animale) după ce au fost amestecate cu Na_2CO_3 sau NaOH, așa cum s-a arătat (p. 55). Cenușa astfel obținută se reia cu apă fierbinte, se filtrează și se spală. Reziduul de pe filtru se usucă, se calcinează, se reia cu acid azotic diluat rece și se filtrează. Cele două soluții reunite se introduc într-un balon cotat și pe cote-părți se dozează separat suma halogenurilor de argint, apoi bromul și iodul, după metodele arătate la apele naturale.

7) Pentru dozarea sulfului și a acidului fosforic se poate proceda și astfel: 4—5 g de plantă, tăiată în bucăți mici introduse într-o capsulă, se tratează cu acid azotic foarte concentrat, se evaporă pînă la uscare pe baia de apă, se umezește din nou cu acid azotic și se repetă evaporarea dar nu pînă la uscare completă. Se adaugă puțină apă, se neutralizează acidul cu 2—3 g Na_2CO_3 anhidru și apoi se usucă pe baie, agitînd mereu masa. Se umezește cu apă și se desprinde masa de pe capsulă, se adaugă o nouă cantitate de apă, apoi încă 20—25 g Na_2CO_3 uscat și pulverizat, se amestecă bine și se spală capsula tot cu Na_2CO_3 uscat. Masa pulverizată obținută astfel se încălzește în mici cantități, într-o capsulă de argint sau de platină, cu flacără mică, pînă ce toată masa este complet albă, fără să înceapă a se topi. La nevoie, se amestecă cu puțin azotat și se încălzește din nou. Se reia masa cu apă, se suprasaturează cu HCl, se insolubilizează silicea și se filtrează. În soluție se dozează SO_4^{2-} în mod obișnuit. În soluția filtrată de $BaSO_4$, se dozează acidul fosforic cu molibdat etc.

8) Rezultatele se prezintă în procente sau în grame de ioni (elemente, oxizi) ca la apele naturale, fără a mai transforma în sărurile respective.

XIX. Analiza gazelor

Metodele privind analiza de gaze au o caracteristică aparte datorită stării de agregare a substanței de analizat.

Pentru colectarea, manipularea și măsurarea probelor de gaze se folosesc dispozitive simple (v. p. 47).

Ca lichid de baraj este utilizată în primul rînd, apa. Pentru a se evita dizolvarea gazelor, uneori, apa se înlocuiește cu soluții saline (cum ar fi o soluție conținînd 20% Na_2SO_4 și 5% H_2SO_4 conc. etc.), care dizolvă gazele mult mai puțin decît apa curată. Cel mai bun lichid de baraj însă este mercurul, care nu dizolvă decît gazele cu care poate reacționa (F_2, Cl_2, Br_2, HBr), dar manipularea mercurului este mult mai greoaie, este mai puțin economic și de aceea utilizarea sa este limitată.

În analiza de gaze se măsoară nu numai gazele care se prezintă ca atare, ci și substanțele gazoase degajate din corpuri solide sau lichide în urma unor reacții chimice, termice sau biochimice care liberează compuși gazoși. De exemplu, CO_2 din carbonați, CO și CO_2 din oxalați, H_2S din sulfuri, SO_2 din sulfiți etc.

Probleme deosebite se prezintă însă în cazul analizei amestecurilor de gaze, care trebuie să fie separate și determinate cantitativ.

Cu ajutorul absorbanților specifici se pot separa succesiv componenții unui amestec gazos (aer, gaze de ardere, gaz de iluminat etc.).

Dozările prin măsurarea volumelor de gaze (H_2, O_2, CO, CO_2 etc.) se fac cu diferite aparate simple (biurete și pipete de absorbție Hempel) sau mai complexe, cum sînt aparatele de tip Orsat, în diferite variante, pipete de explozie sau capilare de ardere lentă pe catalizator (azbest platinat sau paladiat), pentru arderea hidrogenului, metanului sau altor hidrocarburi. Manipularea acestor aparate este simplă și se poate deprinde cu ușurință. Există și analizatoare automate de gaze cu înregistrare automată.

Lichidele de absorbție selectivă, care se utilizează în mod curent, sînt : soluție 40% KOH, în special pentru CO_2, dar pe KOH se absorb și H_2S, SO_2, HCN ; soluție de acid sulfuric fumans ($H_2SO_4 + 20 - 25\% SO_3$), sau apă de brom pentru absorbția hidrocarburilor nesaturate sau aromatice. După aceea gazul rămas se spală cu KOH.

Soluție de pirogalol în KOH sau soluție de hidrosulfit de sodiu sau fosfor alb, pentru absorbția oxigenului.

O soluție formată din 75 g Cu_2Cl_2 și 15 g NH_4Cl în 80 ml apă, la care se adaugă amoniac conc. pînă la dizolvare, pentru absorbția CO.

De exemplu, la analiza gazelor de ardere (gaz de coș) se absoarbe mai întîi CO_2 pe KOH, apoi oxigenul pe fosfor (sau soluție de pirogalol etc.), la sfîrșit se absoarbe oxidul de carbon pe soluția amoniacală de sare cuproasă, iar gazul neabsorbit este azotul.

Problema poluării mediului înconjurător este o problemă complexă de extremă importanță, avînd în vedere dezvoltarea rapidă a industriei, a termoficării prin folosirea cărbunilor inferiori, gazele de eșapament ale diferitelor tipuri de autovehicule.

Compușii sulfului (SO_2, SO_3, H_2S, mercaptanii) și oxizii de azot (NO, NO_2, N_2O_4, NO_3, N_2O) constituie grupele majore de poluanți.

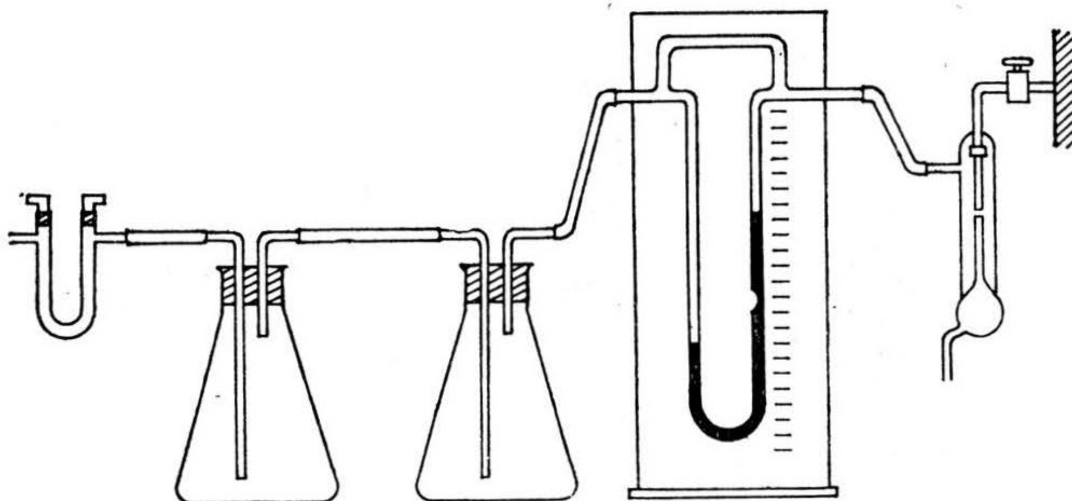


Fig.104. — Aparat pentru determinarea unor concentrații mici de gaze.

Pentru dozarea cantităților mici de gaze nocive ce se găsesc în aerul poluat, se barbotează un volum măsurat (rotametru, flawmetre) de aer printr-o soluție reactiv corespunzătoare, retitrîndu-se excesul de reactiv (v. p. 219 și 220). În fig. 104 este reprezentat un montaj pentru determinarea unor cantități mici de gaze nocive.

De exemplu, pentru dozarea globală a oxizilor de azot se aplică diferite metode colorimetrice, cum ar fi : aerul se barbotează în acid sulfuric cînd se formează ionii NO_2^- și NO_3^-. Se adaugă $FeSO_4$, rezultînd un compus de culoare roz, cu absorbție maximă la 520 nm. Se folosesc curbe de etalonare cu KNO_3. Metoda se aplică pentru concentrații mai mari de 50 ppm de oxizi de azot. CO, CO_2, CH_4 nu interferează ; nici cantități $< 0,6\%$ SO_2 sau $H_2S < 0,04\%$. Componenții care interferează se pot oxida sau se absorb pe cărbune.

Determinarea colorimetrică a oxizilor de azot se poate face și cu hîrtie impregnată cu *p-anisidină* ($H_2N-C_6H_4-OCH_3$) sau prin determinare acidimetrică, trecînd aerul poluat printr-o soluție de apă oxigenată diluată și titrarea HNO_3 rezultat cu $NaOH$ (roșu de metil).

O serie de componenți ai amestecurilor de gaze (H_2, CO, CH_4, hidrocarburi) se pot determina prin combustie, cînd rezultă H_2O, CO_2 sau $H_2O + CO_2$. Volumul amestecului de gaze se măsoară înainte și după combustie, apoi după absorbție CO_2. În unele cazuri se pot face și combustii selective. De exemplu, se arde mai întîi $H_2 + CO$ pe CuO la $300-400°$ și apoi CH_4 + hidrocarburi la $700-1\,000°$.

Există o serie de metode fizice pentru analiza gazelor pe baza *proprietăților fizice specifice* (spectre în UV, V și IR), cînd se poate determina un component dintr-un amestec de gaze ; sau pe baza *proprietăților aditive* (densitate, viteză de difuzie, indice de refracție, conductibilitate calorică etc.), cînd se pot determina componenți singulari sau dintr-un amestec binar.

Componenţii paramagnetici (O_2, NO, NO_2 sau ClO_2) se pot determina pe baza susceptibilităţii lor magnetice, mai ales oxigenul.

Uneori se foloseşte şi spectroscopia de masă, dar în mod curent se foloseşte cromatografia în fază gazoasă : *cromatografia de adsorbţie* (gaz—solid) sau *cromatografia de repartiţie* (gaz—lichid), cu diferite variante.

În cromatografia în fază gazoasă se foloseşte ca fază mobilă un gaz purtător (H_2, N_2, He, Ar), iar ca fază staţionară, un solid — fază solidă

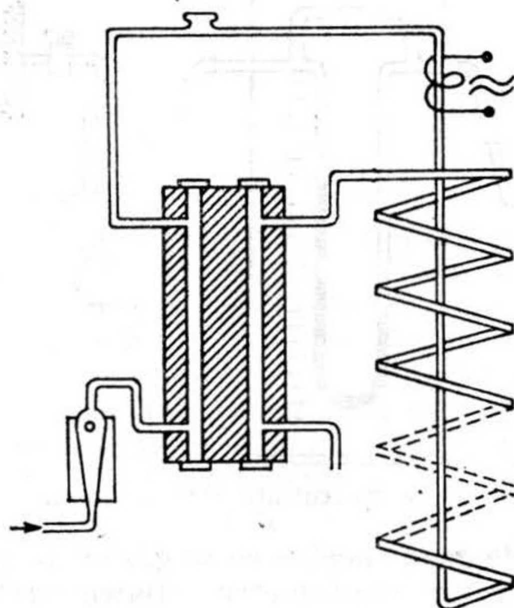


Fig. 105. — Schema de principiu a unui cromatograf de gaze.

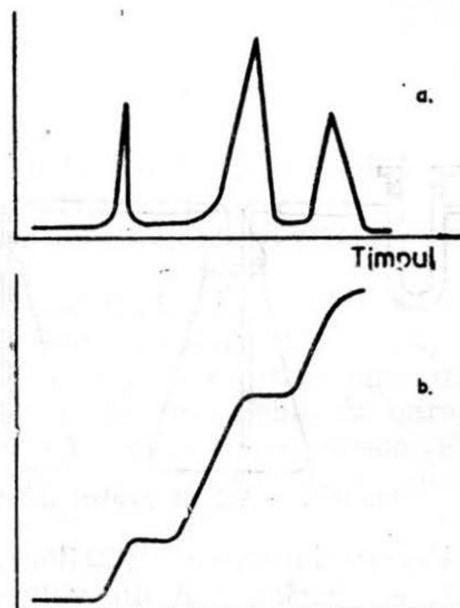


Fig. 106. — Curbe gazcromatografice.

activă (cărbune activ, Al_2O_3, silicagel şi site moleculare) sau un lichid (hidrocarburi, alcooli, esteri-eteri, siliconi etc.) fixat pe un suport inert (diatomit natural, polimeri fluoruraţi etc.).

Coloana de absorbţie este încălzită pentru ca amestecul de analizat să fie volatilizat (gaz sau vapori). Proba de analizat este injectată cu o microseringă, printr-un dop de cauciuc sau de masă plastică, în evaporator. Componenţii amestecului se vor absorbi sau dizolva selectiv, în timpul trecerii prin coloană. La ieşirea din coloană, un detector măsoară una din constantele fizice caracteristice (conductibilitate termică, ionizare etc.) şi o transformă într-un impuls electric, care amplificat este înregistrat cu un milivoltmetru înregistrator (fig. 105).

În coloana cromatografică componenţii amestecului în stare gazoasă se separă şi ajung în mod succesiv la detector, care transmite mai departe (la amplificator şi înregistrator) impulsurile electrice proporţionale cu concentraţia componenţilor. Se înregistrează astfel curba cromatografică, diferenţială sau integrală (fig. 106 a şi b). Fiecare vîrf sau treaptă corespunde unui component din amestec. Înălţimea treptelor este proporţională cu concentraţia componentului în gaz, iar lungimea treptei este proporţională cu cantitatea absorbită.

Bibliografie

Cărți cu conținut general

1. ALEX. DUCA, *Chimie analitică generală*, Rotaprint Instit. politehnic, Iași, 1974.
2. VIRGIL ARMEANU, *Chimie analitică*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1971.
3. A. DEMETRESCU, A. TUTOVEANU, M. IONESCU, *Analiza tehnică a minereurilor*, Edit. tehnică, București, 1966.
4. E. A. ALEXEEVSKI, R.K. GOLȚ, A. P. MUSAKIN, *Analiza cantitativă*, Edit. tehnică, București, 1955.
5. N. P. CRASOVSCHI, *Chimia analitică. Analiza cantitativă*, Edit. tehnică, București, 1952.
6. A. M. DÎMOV, *Analiza tehnică a minereurilor și metalelor*, Edit. tehnică, București, 1952.
7. V. S. SÎROKOMSKI, *Metode de analiză a minereurilor de fier și mangan*, Edit. tehnică, București, 1951.
8. G. CHARLOT, D. BÉZIER, *Analyse quantitative minérale*, Masson, Paris, 1961.
9. I. M. KOLTHOFF, P. J. ELVING, *Treatise on Analitical Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1964–1972.
10. Colectiv de autori, *Analytikum. Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1972.
11. I. A. HERMANN ș.a., *Separation Methods in analytical Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1961.
12. J. KORKISCH, *Modern methods for the separation of rarer metal ions*, Pergamon Press, London, 1969.
13. F. P. TREADWELL, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, F. Deuticke, Wien, 1946.
14. D. W. TREADWELL, *Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse*, F. Deuticke, Wien, 1947.
15. J. JAKOB, *Einleitung zur chemischen Gesteinanalyse*, 1928.

Gravimetrie

16. CONST. GH. MACAROVICI, *Chimie analitică cantitativă, Gravimetria*, ediția a III-a, Edit. tehnică, București, 1959.
17. GR. POPA, VASILICA CROITORU, *Chimie analitică cantitativă, Gravimetrie*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1971.
18. SIMON FIȘEL, RALUCA MOCANU, ANIȘOARA BOLD, IOAN SÎRGHIE, *Chimie analitică cantitativă, Gravimetrie*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1973.
19. L. ERDEY, *Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse*, Bd. I, II, III, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1964.
20. S. KRAUZ, *Analytische Chemie*, Bd. II, *Gewichtsanalyse*, Fachbuch Verlag, Leipzig, 1957.

Volumetrie

21. C. DRĂGULESCU, *Analiza chimică volumetrică*, Edit. Universității din Cluj, Timișoara, 1947.
22. C. LITEANU, *Analiza chimică cantitativă, Volumetria*, ediția a VI-a, Edit. didactică și pedagogică, București, 1969.
23. C. LITEANU, E. HOPÎRTEAN, *Chimia analitică cantitativă, Volumetria*, ediția a VII-a, Edit. didactică și pedagogică, București, 1972.
24. I. M. KOLTHOFF, H. MENZEL, *Die Massanalyse*, vol. I, II, Springer, Berlin, 1931.
25. R. PRIBIL, *Complexonii în chimia analitică*, Edit. tehnică, București, 1961.
26. A. RINGHOM, *Complexation in Analitical Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1963.
27. E. MERCK, *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex*, Darmstadt, 1958.
28. W. PETZOLD, *Die Cerimetrie*, Verlag Chemie GMBH, Weinheim-Berg- str. Darmstadt, 1955.

Microanaliză

29. I. P. Alimarin, B. I. Frid, *Microanaliza chimică cantitativă*, Edit. tehnică, București, 1962.
30. I. M. Korenman, *Microanaliza chimică cantitativă*, Edit. tehnică, București, 1951.
31. I. M. Korenman, *Chimia analitică a concentrațiilor mici*, Edit. tehnică, București, 1969.
32. Clement Duval, *Traité de mycroanalyse minérale*, vol. I—III, Presses Scientifiques Internationales, Paris, 1954.
33. O. G. Koch, G. A. Koch-Devic, *Handbuch der Spurenanalyse*, vol. I, II, Leipzig, 1972.
34. N. A. Tananaev, *Analiza în picături*, Edit. tehnică, București, 1956.
35. Fritz Feigl, *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, Akademische Verlagsgesellschaft, M.B.H., Leipzig, 1935.

Reactivi organici

36. Gr. Popa, Ș. Moldoveanu, *Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici*, Edit. tehnică, București, 1969.
37. Gr. Popa, Ș. Moldoveanu, *Reactivii organici în chimia analitică*, Edit. Academiei, București, 1976.
38. W. Prodinger, *Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse*, F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1957.

Metode fizico-chimice

39. L. Kékédy, *Analiza fizico-chimică*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1969.
40. Virgil Armeanu, *Analize fizico-chimice*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1971.
41. C. Luca, O. Enea, *Determinarea constantelor analitice*, Edit. didactică și pedagogică, București, 1971.
42. I.S. Lialicov, *Metode fizico-chimice de analiză*. Edit. tehnică, București, 1953.
43. O. Enea, *Metode fizice de analiză în chimia analitică*, CDICP, București, 1970.
44. G. Baiulescu și T. Nășcuțiu, *Metode fitzice de analiză a urmelor*, Edit. tehnică, București, 1974.
45. G. Baiulescu și colab., *Metode de separare în chimia analitică*, C.D.I.C.P., București, 1970 și 1971.
46. I. Manta, C. Drăgulescu, *Elemente de teoria și practica pH-ului*, Edit. Cartea românească din C. Sibiu, 1944.
47. I. M. Kolthoff, *Die kolorimetrische und potentiometrische pH-Bestimmung*, Springer, Berlin, 1932.
48. H. Hohn, *Chemische Analysen mit dem Polarographen*, Springer, Berlin, 1937.
49. J. Heyrovsky, J. Kuta, *Tratat de polarografie*, Edit. Academiei, București, 1959.
51. James I. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1958.
51. Iu A. Zolotov, N. M. Kuzmin, *Concentrare prin extracție*, Edit. tehnică, București, 1973.
52. T. Nășcuțiu, *Metode radiochimice de analiză*, Edit. Academiei, București, 1973.
53. Z. Zagórski, *Automatizarea în chimia analitică*, Edit. tehnică, București, 1961.
54. E. Merck, *Die Bestimmung des Redoxpotentials mit Indicatoren*, Darmstadt, 1958.

Analiza termică

55. D. N. Todor, *Analiza termică a mineralelor*, Edit. tehnică, București, 1972.
56. Clement Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1963.
57. P. D. Garn, *Thermoanalitical methodes of investigation*, Academic Press, New York, 1965.
58. D. Schultze, *Differentielthermoanalyse*, WEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1972.

Cromatografie

59. T. Nășcuțiu, *Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice*, Edit. Academiei, București, 1961.
60. C. Liteanu, S. Gocan, *Cromatografia de lichide cu gradienți*, Edit. tehnică, București, 1976.
61. I. M. Hais, K. Macek, *Cromatografia pe hîrtie*, Edit. tehnică, București, 1960.
62. E. Blasius, *Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, 1958.
63. I. M. Hais, K. Macek, *Some general problems of paper chromatography*, The Czechoslovak Academy of Sciences, Praga, 1962.

Schimbători de ioni

64. CARMEN SABĂU, *Schimbul ionic*, Edit. Academiei, Bucureşti, 1967.
65. R. GRIESSBACH, *Austauschadsorption in Theorie und Praxis*, Akademie-Verlag, Berlin, 1957.
66. F. HELFFERICH, *Ionenaustauscher, Grundlagen-Struktur-Herstellung Theorie*, Bd. I, Verlag Chemie GMBH, Weinheim-Bergstr., 1959.

Analiza apei

67. F. TOUPLAIN, *Analyse générale des eaux*, 1922.
68. H. KLUT, *Untersuchung des Wassers an Ort und Stell*, 1927.
69. E. MERCK, *Die Untersuchung von Wasser*, Darmstadt, 1955.

Interpretarea statistică

70. D. CEAUŞESCU, *Tratarea statistică a datelor chimicoanalitice*, Edit. tehnică, Bucureşti, 1973.
71. J. LACROIX, *Analyse chimique, interprétation des resultats par le calcul statistique*, Masson, Paris, 1962.
72. K. ECKSCHLAGER, *Fehler bei chemischen Analysen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1965.

Diverse

73. D. DAVIDESCU, M. IONESCU, MAGDA IVĂNESCU, GH. PAVLOVSCHI, H. SLUŞANSCHI, *Metode de analiză chimice şi fizice folosite în agricultură*, Edit. Academiei, Bucureşti, 1963.
74. IU. IU. LURIE, *Îndreptar de chimie analitică*, Edit. tehnică, Bucureşti, 1970.
75. J. LOURIÉ, *Aide-mémoire de chimie analytique*, Edit. Moscova, 1975.
76. F. W. KÜSTER, *Logarithmische Rechentafeln für Chemiker etc.*, Walter de Gruyter, Berlin, 1956.
77. L. ERDEY şi colab., *Tabele de calcul în chimia analitică*, Edit. tehnică, Bucureşti, 1961.
78. * * * *Manualul chimistului*, vol. 1 şi 2, Edit. tehnică, Bucureşti, 1953.
79. G. F. KIRKBRINGHT, M. SARGENT, *Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy*, Academic Press, London, 1974.
80. GALEN W. EWING, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, McGraw-Hill Book Comp., New-York, 1954.
81. GERHARD-OTFRIED MÜLLER, *Praktikum der quantitativen chemischen Analyse*, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1954.
82. ROLAND HERRMANN, C.T.J. ALKEMADE, *Chemical analysis by flame photometry*, Interscience Publishers, New York, 1963.
83. I. BĂNĂŢEANU, A. CĂLUŞARU, Z. SLABU, *Metode fizico-chimice de analiză*, Edit. tehnică, Bucureşti, 1961.
84. M. DE WAELE, G. DROEVEN, *La spectrométrie d'absorption atomique*, Ind. Chim. Belg., 37, 323–332 (1972).
85. E. POPPER, L. ROMAN, R. CRĂCIUNEANU, *Chimie analitică cantitativă*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1965.

Index alfabetic

A

Acetamida 92
Acid azotic, reactiv 39, 50
— boric 174
— carbonic 174, 180, 374 u.
— cianhidric 39, 168, 220
— clorhidric 39, 50
— fenilarsonic 98
— fenolsulfonic 177
— fosforic 175, 428
— mandelic 98
— normal 131
— oxalic, oxalaţi 39, 98, 169
— sulfanilic 92, 426
— sulfuric 39, 51, 168, 172
Acidimetrie 166, 171
Acizi Lewis 68
— polivalenţi 156, 174
— slabi 147, 156
— tari 147
Activitate 74 u.
Adsorbţie 109 u.
Agenţi de complexare 81
Alamă 396
Alcalimetrie 166, 171
Alcalinitate totală 172
Aluminiu 339 u., 343, 353, 379 u., 398
Alegerea indicatorilor 163 u., 200 u
— reactivilor organici 99
Aliaje 396 u.
Amestec cromic 31
— de acizi 51
Amfoliţi redox 189
Aminoacizi 98
Ammine complexe 99, 343 u.
Amoniac 176, 425
— fără carbonat 39, 380
Amoniu 426
Analiza aliajelor 396 u.
— — de cupru 396
— — — Sn şi Sb 397
— — uşoare 398 u.
— apelor naturale 302, 419 u.
— calitativă 17
— cantitativă 17
— de neutralizare 166 u.
— cenuşei 441 u.
— fizico-chimică 17, 265 u.
— fontelor şi oţelurilor 400 u.
— gazelor 17, 444 u.
— gravimetrică 17, 66 u, 71—130
— indirectă 213, 221 u., 260, 321, 395
— îngrăşămintelor 435 u
— — cu azot 439
— — — fosfor 436
— — — potasiu 438
— materiilor vegetale şi animale 440 u.
— minereurilor 406 u.
— — carbonaţi 407
— — fosfaţi 412
— — oxizi naturali 407
— — cu As, Sb, Sn 411
— — silicaţilor 413 u.
— solului 433
— spectrală 299 u.
— ştiinţifică 42
— sulfaţilor greu solubili 407
— sulfurilor minerale 409
— tehnică 43
— termică 266 u.
— — derivată (DTG) 270
— — diferenţială (DTA) 268
— — termogravimetrică (ATG) 266
— urmelor 316
— volumetrică 17, 131—264
Antimoniu, vezi stibiu
Antranilat de sodiu 352
Apa, determinare 330 u.
— de barită 171, 429
Apa de constituţie 330
— — hidratare 331
— — umiditate 330
— distilată 40
— oxigenată 40, 208, 222
— regală 51
— zeolitică 330
Ape naturale 419 u.
Arderea materiilor vegetale şi animale 440 u.
— umedă 127
Argentometrie 239 u.
Argint 239, 243, 247, 336, 358
Armeanu Virgil 251, 431
Arrhenius Svante 67
Arsen 209, 221, 225, 241, 348, 365, 367, 381
Aur 359 u.
Automatizarea metodelor de analiză chimică 317
Azot 178, 434
Azotat 214, 231, 372, 427
Azotiţi 231, 426

B

Balanţa analitică 14, 32 u.
Baloane cotate 25, 132, 135
Bandische O. 14
Bariu 345, 350 u
— hidroxid 171
Baze Schiff 98
— slabe 147
— tari 147
— polivalente 178
Becuri de gaz 27

Benzidina 98
Berg R. 14
Bergman Torben 13
Berzelius J. J. 14
Bicromatometrie 215
Bismut 212, 250, 330, 343, 347, 350, 354, 358
Biurete 24, 132, 136
— de cîntărire 134
Bloc de aluminiu 126
Bor 174
Boyle Robert 13
Brom, bromuri 223, 430
Bromaţi 224
Bromatometrie 226 u.
Bromat-bromură 227
Brönsted J. N. 67
Bruni G. 95

C

Cadmiu 249, 259, 343 u., 347, 350, 355, 358
Caietul de analiză 319
Calcularea conc. [H+] 150 u.
Calcinarea precipitatelor 127 u.
Calciu 209, 258, 338, 344, 351, 378
Calculul analizei gravimetrice 319
— — volumetrice 320
— erorilor 324 u.
— formulei chimice 323
Caracteristica chimiei analitice 18 u.
Caracteristicile balanţei 34 u.
Carbonat 39, 180 u., 366, 374, 407
— + hidroxid 181
— + oxizi 182
Cauze de erori la titrare 142 u.
Cerimetrie 228 u.
Cianuri 220, 242, 246, 365
Cilindri gradaţi 24, 136
Ciugaev, L. A. 14, 95, 97, 352
Cleşte de creuzet 27
Clor, cloruri 223, 364, 395, 430
Cloraţi, percloraţi 213, 224, 370, 372, 365
Cobalt 247 u., 259, 344, 350, 355, 380
Coeficient de activitate 74
— — repartiţie 385
— — extincţie 303 u.
Colectarea probelor 43 u.
— — de gaze 46
— — — lichide 46
— — — solide 44 u.
Colector 116
Coloane reducătoare 211 u.
Colorimetrie 302, 305
Complecşi interni 94 u.
Complecşi tip sare 98
Complexometrie 251 u., 256 u.
Constanta celulei 295
— de disociere 66
— — hidroliză 149 u.
Conductibilitate specifică 293
Conductibilitate echivalentă 293
Conductometrie 291 u.
Coprecipitare 115
Corespondenţa între acizi şi baze titrate 171
Creşterea cristalelor 102
Creuzete filtrante 22, 26
— Rose 128
Crom, cromaţi 222, 231, 341 u., 351, 365, 369 u., 380
Cromatografie 388 u.
Cupelaţie 361 u.
Cupferona 96, 343
Cupru 222, 247, 258, 343 u., 347, 354 u., 379, 381, 426
Cuptor electric 28
Curăţirea vaselor 30 u.
Curbe de neutralizare 90, 152 u.
— — precipitare 232 u
— — titrare conductometrică 295
— — — potenţiometrică 290
— — — redox 192
Curbe etalon 307
Cutia de greutăţi 34

D

Dalton J. 13
Debye P. 76
Densitate de curent 247
Deplasarea bazelor slabe 184
Desorbţia 109 u
Detectarea fenomenelor fizice şi chimice 272
Dezagregarea substanţelor 48 u.
— acidă umedă 49
— — cu HCl 50
— — — HNO_3 50
— — — $HClO_4$ 50
— — — H_2SO_4 51
— — — brom 53
Dezagregarea acidă sub presiune 52
— — uscată 54, 58
— — oxidantă 54
— în curent de clor 53
— alcalină 55 u.
— — cu borax 55, 57
— — — carbonat 55
— — — carbonat şi NH_4Cl 57
— — — hidroxizi alcalini 56
— — oxidantă 54, 59 u.
— — reducătoare 59, 61
— — silicaţi 57
— sulfurantă (sulfurare) 54, 61
— pe cale uscată 54 u.
Dick Iosif 100, 355
Dimetilglioxima 14, 95, 352
Disocierea hidrolitică 148 u.
— ionică 66
Distrugerea subtanţelor organice 62 u.
Diviziunile chimiei analitice 17
Dizolvarea aluminiului 341
— cromului 342
— fierului 340
— precipitatelor şi reprecipitarea 125
— substanţelor 48 u.
Dozarea anionilor 364 u.
— ca ammine complexe 373
— — elemente 373
— — oxizi 370
— — săruri de argint 364

— — — — bariu 368
— — — — calciu 367
— — — — magneziu 366
— — — — mercur 370
— — — — plumb 369
— — — — potasiu 370
— CO_2 agresiv din ape 423
— CO_2 liber — — 423
— oxigenului dizolvat în ape 421
— cationilor 335 u.
— — ca ammine complexe 343 u., 352 u.
— — carbonați 351
Dozarea cationilor ca complecși interni 343
— — — cromați 350
— — — elemente 358
— — — fosfați 349 u., 366, 403
— — — halogenuri 335 u.
— — — oxalați 351
— — — oxizi 182, 339 u.
— — — sulfați 344
— — — sulfuri 346
— ionilor alcalini 335
Dozări acidimetrice (alcalimetrice) 166, 171
— complexometrice 251 u., 256 u.
— permanganometrice 205 u.
— — subst. organice din ape 421
— prin reacții de deplasare 179 u.
— redox 205 u.
Drăgulescu Coriolan 373
Duritatea apei 183 u.

E

Echilibru de adsorbție 110
Echivalent gram 137 u.
Efectul de complexare 80
— dizolvantului 104
— ionului comun 78 u.
— pH-ului 84 u.
— salin 82
— Tyndall 112
Electrogravimetrie 273 u.
Electroliți inerți 82
— slabi; tari 66
Electroliza 275 u.
— internă 285
— la intensitatea constantă 275
— — potențial controlat 275
— pe catod de mercur 284
Electrozi 286 u.
— bimetalici 287
— de Ag—AgCl 288
— — calomel 288
— — chinhidronă 287, 290
Electrozi de hidrogen 186 u., 290
— — oxizi metalici 287
— — referință 288
— — specia I, II, III 287
— — sticlă 289
— indicatori 286
— membrană 287
Eluare 391 u.
Eroare absolută 327
— medie 324
— — pătratică 326
— — — a valorii medii 326
— relativă 327
Erori individuale 142
— , interval de încredere (Curba Gauss) 325
— întîmplătoare 324
— , metoda celor mai mici pătrate 327
— metodice 142
— sistematice 324
— tehnice 142
— de citire la biuretă 133
— — curgere 133
— — paralaxă 133
— — picurare 133
— — reflexie 134
— — temperatură 142
— — titrare redox 204
Esteri metalici 92
Etuve 126
Evaporarea soluțiilor 63 u.
Evoluția precipitatelor 104
Exactitatea metodelor 328
Exicatoare 23 u.
Exponent de hidrogen (pH) 146 u.
— — titrare 164
Extracție, aparat de 384

F

Factor gravimetric (factor de transformare) 319
Factorii care influențează solubilitatea 78 u., 83
— — — potențialul redox 201 u.
— — — virajul indicatorilor 165 u.
— de normalitate 140 u.
Fajans K. 116, 237, 242
Fenomenul de coprecipitare 115
— — strălucire 361
Fierul 210, 215, 221, 231, 339, 342, 379
Filtrarea precipitatelor 117 u.
— pe creuzete filtrante 120 u.
Fiole de cîntărire 20
Flacoane conice 23
Fluor 367, 362
Formarea amminelor complexe 94 u., 99 u., 343 u., 352 u.
— complecșilor solubili 80, 244
— cristalelor mixte 102 u.
— precipitatelor 102 u.
— soluțiilor coloidale 111 u.
— și evoluția precipitatelor 102 u.
Forță sau tărie ionică 75
Fosfor, fosfați 241, 366, 370, 403, 428 u.
Fotometrul Pulfrich 307
Fotometria de flacără (FF) 299

G

Gaz-volumetrie 444 u.
Germeni de cristalizare 102
Grad de disociere 66
— — hidroliză 150 u.

Grupa dioximelor 98
Grupe funcţionale analitice 97

H

Hahn O. 116
Halogeni liberi 364
Halogenuri 223, 231, 240 u., 245, 264, 335, 358, 364
Hantsch A. R. 159
Hempel Fr. 444
Hexametilentetramina (urotropina) 92
Hidrogen sulfurat 219
Hidroliza 92, 148 u., 379
Hîrtie de filtru 22
Hückel E. 76

I

Ilinski M. A. 14, 95
Impurificarea precipitatelor 109 u., 114
Indicatori 140 u.
— acido-bazici (de culoare) 157 u.
— amestecaţi 165
— complexometrici (metalici) 253 u.
Indicatori de adsorbţie 236 u.
— — — fluorescenţi 237
— — culoare 157 u.
— — neutralizare 157 u.
— redox 196 u., 239
— — precipitare 235 u., 239
Incvartaţie 360
Interval de viraj (domeniu de viraj) 158, 160
Iod, ioduri 225, 431
Iodometrie 216 u.
Iodatometrie 224 u.
Iodaţi 365
Ionizarea apei 145 u.
Îmbătrînirea precipitatelor 117
Îngrăşăminte cu azot 178, 439
— — fosfor 436
— — potasiu 438

K

Kalium 336, 344
Kjeldahl J. G. 177 u.
Klaproth H. 14
Kolthoff I. M. 159 u.
Kuraş M. 343, 355

L

Lantanide 338
Lavoisier A. L. 13
Le Chatelier H. 110
Legea Lambert-Beer 303
— — — , abateri 304
— repartiţiei 385
Ley H. 95
Lichid de baraj 444
— eluant 391 u.
Liganzi 81
Limita de diluţie 99
Litiu 344
Lomonosov M. V. 13

M

Macarovici Const. Gh. 250, 344, 383
Magneziu 257, 349, 353, 378, 398 u.
Mangan 214, 222, 344, 348, 350, 354, 380, 404
Mărimea probei cîntărite 47
Măsurarea volumelor 132
Mercaptobenztiazol 14, 343, 355
Mercur 225, 249, 251, 258, 337, 346, 356, 358
Mercurimetrie 245 u.
Metoda cîntăririi directe 36
— Babco-Romanisina 418
— Blasdale W.C. 378
— Brukl A. 373
— Fajans J. 242 u.
— Liebig 246
— Mohr 240
— Rivot-Sarudi 382
— Volhard 241
— Warder 180, — Winkler 181, 426
Metode chimice 17
— colorimetrice 265, 305 u.
— gravimetrice 66 u.
— de arbitraj 19
— — cîntărire 35 u.
— — control 19
— — marcare 19
— — neutralizare 145 u.
— — precipitare 232
— electrochimice 273 u., 298
— — conductometrice 291 u.
— — potenţiometrice 286 u., 291 u.
— fizice 18
— fizico-chimice 17, 265 u.
— macroanalitice 19
— microanalitice 19, 315 u.
— optice 17, 265, 308
— — de emisie 18, 299
— — spectrofotometrice 302, 307 u.
— rapide 19
— redox 205
— volumetrice 131 u.
— — cu formare de complecşi 246 u.
— — — — — Compuşi puţin disociaţi 244
Micela 112
Microanaliza 315 u.
Mişcarea browniană 112
Mixtura de magneziu 366
Molaritate 131
Molibden 230, 349, 366, 381
Murgulescu Ilie Gh. 168, 243, 373.

N

Natura reacţiilor chimice folosite în analiză 66 u.
Natriu 344
Natriu hidroxid fără carbonat 170
Nefelometrie şi turbidimetrie 313
Nichel 247 u., 259, 343 u., 350, 352, 355, 378, 380
Niobiu 343
Nitraţi 214, 372

Nitrona, reactiv 98, 372
Nitrozo-compuşi organici 98
Normalitate 131
Nessler, reactiv 426
α-Nitro-β-naftol 14, 95

O

Ocluziune 114
Ostwald W. 71, 123, 159
Oxichinolina 352
Oxidarea sulfurilor 369
Oxidimetrie 185 u.
Oxine şi derivaţi 14, 96

P

Paladiu 353
Păstrarea soluţiilor titrate 143 u.
Perioada de incubaţie 206
Permanganat 205
Permanganatometrie 205 u., 207 u.
Peroxizi 222 u.
Peterman, reactiv 437
PH-metrie 146, 289
Pierdere la calcinare 331
Pipete 24, 134, 136
Piridina 14, 99 u., 343 u., 355 u.
Planul analizei chimice 41
Plumb 243, 258, 345, 347, 351, 381, 428
Polarizare electrochimică 273
Polifenoli 98
Pop Augustin 357
Postprecipitare 116
Potasiu 336, 344
Potenţial de electrod 275
— normal redox 186 u.
Potenţiometrie 286 u.
Precipitare, precipitat 71, 12
— , calcinare 127
— adsorbţie 109
— ca sulfuri 87 u, 105 u.
— coloidală 111 u.
— coprecipitare 109
— creşterea cristalelor 102
— cristale mixte 114 u.
— din amestec de solvenţi 108
— efectul dizolvantului 104
— — temperaturii 103, 142, 165
— filtrarea precipitatelor 117 u.
— hidroxizi metalici 89 u., 108 u., 339 u.
— influenţa ionului comun 78
— ocluziune 114
— omogenă 92 u., 108
— , reguli de ... 104 u.
— spălarea precipitatelor 122 u.
Precizia, exactitatea balanţei 35
— metodelor 328
Pregătirea substanţelor 42
Prepararea şi titrarea soluţiilor titrate 137, 168, 170, 205, 217, 224, 226, 228, 239, 244
Principiul lui Le Chatelier 110
Proba creuzetului 363
— martor 41
— , mărimea 47
— medie 43
— , pregătirea 42
Procedeul Kjeldahl 177 u.
Produs de solubilitate 71 u.
— — — aparentă 74
— — — efectiv 74
Produsul ionic al apei 146 u.
Proprietăţile materialelor 28 u.
Protecţia muncii 28
Proust J.L. 13
Punct de echivalenţă 131
Punte Kohlrausch (Wheatstone) 294

R

Raportul dintre potenţialul normal şi constanta de echilibru 189 u.
Raportul concentraţiilor la echivalenţă 191
Reacţii acido-bazice 69
— catalitice 70
— cu formare de complecşi 69
— — — — comb. puţin disociate 69
— de deplasare 69, 258
— — disproporţionare 70
— — hidroliză 69
— — neutralizare 69
— — precipitare 69
— induse 70
— redox 70, 185
— utilizate în volumetrie 145
Reactivi chimici 39 u.
— fixanal 141
— organici cu As 98
— — — S 92 u.
— Karl Fischer 333
Reducerea ionilor cu valenţe superioare 211 u.
Reductor cu amalgam de Ag 212
— — — — Zn 211
— — — lichid 212
— Jones 211
Regula lui Ciugaev 97
Reguli de cîntărire 37 u.
— — lucru cu biureta 132 u.
— — precipitare 104 u.
Reissner R. 101
Rniue 172
Reprecipitare 125
Reproductibilitatea unei metode 329
Reziduul fix 427 u.
Rezistenţa electrică 293
— specifică 293
Richter J.B. 13
Ripan Raluca 242, 248, 249, 341, 369

S

Salicilaldoxima 96
Selectivitate 99
Seleniţi, seleniaţi 231, 242, 369, 373
Sensibilitate 99
Sensibilitatea balanţei 35
Separări 377—395
Separarea anionilor 394
— Ca de Mg 378
— Co de Ni 383
— cromului 382
— Cu de Zn 382
— cu acetat 379
— — amoniac 380

— — hidrogen sulfurat 381
— — reactivi specifici 378
— — schimbători de ioni 389 u.
— — sulfură de amoniu 380 u.
— electrolitică 283
— Fe de Al 383
— Fe, Al, Ti, P_2O_5 383
— Na de K 383
— Ni din oțeluri 378
— prin diferență 382
— prin distilare 383
— — cromatografie 388
— — extracție 384 u.
— — hidroliză 379
— — schimbarea valenței 382
— SO_4^{2-} de S^{2-} 395
— urmelor 115
Silicați 371, 402, 413 u.
Sisteme disperse 111
Sodiu 344
Solubilitate 78 u.
Soluții coloidale 111 u.
— de amoniac fără carbonat 39
— — comparație 164
— — electroliți 274
— — iod-clor 229
— — reducere 230
— molare 131
— normale 131
— propriu-zise 111
— solide 115
— standard 164
Soluții tampon 164, 189, 256
— titrante (reactiv) 137, 167, 263
— titrate 131
Solvenți aprotici indiferenți 263
— — ionizanți 263
— protolitici 262
Sondă de colectarea probelor 43 u.
Spacu Gh. 14, 99 u., 146, 249, 251, 343, 344, 355 u., 373, 383
Spacu P. 100
Spălarea precipitatelor 122 u.
Spectrofometrie 299, 307 u.
Stabilirea factorului de normalitate 140 u.
— problemei analitice 41
— titrului soluțiilor 137 u.
Spectroscopie de absorbție atomică 309 u.
Staniu 209, 221, 347, 381, 396 u.
Stibiu 209, 221, 225, 250, 348, 357, 381, 397
Sticlă de presiune 107
Stronțiu 354
Stropitor (pisetă) 20
Substanțe delicvescente 330
— de mascare 257
— efluorescente 331
— standard (etalon) 139, 167
— titrimetrice 139
Suciu Gh. 356
Suflător de aer 28
Sulfați 344, 368, 395
Sulfiți 220, 366, 368, 372
Sulfuri 220, 241, 346 u., 366 u., 368, 401, 425
Suspensii 111

T

Tantal 343
Tărie (forță) ionică 75
Teclu Nicolae 27, 56, 107
Telur 371, 373
Tensiune de descompunere 247
Teoria indicatorilor 159 u.
Timpul necesar unei analize 329
Tiocarbamat de amoniu 96 u., 346
Tioacetamidă 93
Tiocianat 241, 365
Tiosulfat 218
Tiouree 93
Titan 229, 354, 379 u. — Titanometrie 231
Titrarea, acid slab cu bază tare 153, 173
— — tare — — — 153, 172
— — concentrat 172
— acizi polivalenți 156, 174
— bază slabă cu acid tare 156, 176
— — slabă — — — slab 156
— baze polivalente 178
— catalitimetrică 260 u.
— cianometrică 246 u.
— cu formare de complecși 283
— în medii neapoase 184, 261 u., 264
— inversă 172
— iodometrică indirectă 221 u.
— unui amestec de reducători cu un oxidant 195 u.
Titrul unei soluții 131, 139
Topirea cu plumb 362
Toriu 353, 339
Transformarea AgBr în AgCl 395

U

Unsoare de robinete 132
Uraniu 343, 353, 339
Uree 92
Usanovici M. 68
Uscarea precipitatelor 126 u.

V

Vanadiul 216, 232, 370, 373, 381
Var 182
Vase, ustensile de laborator 20 u. 26
— gradate 24 u.
Verificarea capacității vaselor 135
— greutăților 34
Virajul indicatorilor 158
Viteza de filtrare 118
— reacțiilor redox 201 u.
Volumetrie chimică 131 u., 145
— fizico-chimică 145
— prin precipitare hidrolitică 243

W

Wolfram 372, 381

Z

Zinc 244, 249, 259, 344, 348, 350, 353
Zirconiu 98, 343, 353, 339

Inorganic quantitative chemical analysis

(Abstract)

Chemical analysis plays an essential part in science and technology. A thorough knowledge of chemistry itself is not possible without analytical chemistry. Chemical analysis is a means used to control the results of research work and to critically appreciate them.

In addition to the classical methods of analytical chemistry (gavimetry, volumetry, etc.) instrumental methods were gradually developed. When a very high accuracy is needed (chemical survey, litigious cases, etc.) we resort to the well known verified classical methods.

The book has systematized theoretical and practical data regarding analytical chemistry, with a view to a rational understanding of the principles of the various methods and to developing the scientific thinking of the staff working in laboratories and in research. The author has pointed out that practical ability and laboratory training are essential for an analyst.

The first part of this handbook successively describes the main categories of the classical methods of analytical chemistry (gravimetry, volumetry, gas-volumetry, etc.) the different physico-chemical and physical methods, etc. This part ends with considerations concerning the statistical methods utilized to work up the results.

The second part of the book includes various practical methods, selected among the most accessible and most widely utilized methods for the quantitative determination of the cations and anions. Then the methods of separation are described with specific reagents, hydrolysis, distillation, extraction, chromatograpy, ion exchangers, etc.).

The last part of the book includes examples illustrating the course of the analysis of metals, alloys, minerals, natural waters, soils, inorganic compounds of plants, fertilizers, etc.

This handbook is a guide for students in chemistry and for all specialists working in chemical laboratories, plants and research institutes.

